





**Copolymerisation saurer  
und basischer Monomere  
in inverser Miniemulsion**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von

***Dipl.-Chem. Susann Amélie Wiechers***

aus Nienburg/Weser

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal



**TU Clausthal**

Tag der mündlichen Prüfung

03.07.2009

*“Gatsby believed in the green light,  
the orgiastic future that year by year recedes before us.*

*It eluded us then, but no matter —  
tomorrow we will run faster, stretch our arms out farther, and one fine morning...  
So we beat on, boats against the current, borne back ceaselessly into the past.”*

F. Scott Fitzgerald, *The Great Gatsby*



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Professor Dr. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Mai 2005 bis August 2008 angefertigt.

<b>Dekan:</b>	Herr Professor Dr. Wolter
<b>Hauptberichterstatter:</b>	Frau Professor Dr. Schmidt
<b>Berichterstatter:</b>	Herr Professor Dr. Schmidt
	Herr Professor Dr. Meuldijk

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Desweiteren erkläre ich hiermit an Eides statt, dass ich noch keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Clausthal-Zellerfeld,

gez. Susann Wiechers



## Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle Frau Prof. Dr. Gudrun Schmidt für die Themenstellung der Dissertation im Bereich der Miniemulsionen und für die wissenschaftliche Betreuung während der Durchführung meiner Arbeit danken.

Herrn PD Dr. Andreas Schmidt und Herrn Prof. Dr. Jan Meuldijk danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Den jetzigen und ehemaligen Kollegen danke ich für die schöne, freundschaftliche Arbeitsatmosphäre im Institut für Technische Chemie. Ilka für die vielen Gespräche über unsere Miniemulsionen und zahlreiche gemeinsame Exkursions- und Tagungserlebnisse. Inga für ein gemeinsames Studium und Labornachbarschaft - es war ein langer Weg. Fridde, Anne und Frauke für viele (nicht)fachliche Gespräche „an der Zentrifuge“ und die unermüdlichen Versuche, mein verschüttetes Bastel-Gen zum Erblühen zu bringen. Anett für Fachsimpelei über Autos und Katzen. Silke und Wibke, erst für's Anlernen, dann für die Freundschaft. Christian für extrem alberne und extrem ernste Gespräche über Gott und die Welt.

Martina, Ulrike, Werner und Werner danke ich für die vielen Messungen meiner nicht immer kooperativ verhaltenden Proben und technische Hilfestellungen.

Den Studenten, die ihre Studienarbeiten bei mir angefertigt haben, danke ich für ihre motivierte Mitarbeit.

Dem EGS und vielen Mitarbeitern an der TU Eindhoven, Universität Göttingen, TU Braunschweig und dem hiesigen Institut für Physikalische Chemie danke ich für die vielen interdisziplinären Diskussionen, fachlichen Hilfestellungen und eine einfach tolle Zeit. *Dank je wel, het was leuk!*

Tanja danke ich für ihre Freundschaft, die auch nach gemeinsamer Clausthaler Zeit weiter besteht.

*Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und Stephan für alle Unterstützung und Geduld.*

Ich widme diese Arbeit meinen Chemielehrern Herrn Prof. Dr. Alfred Flint, Herrn Dr. Gieselbert Apelt und Herrn Winfried Klug. Sie haben mir die Schönheit der Chemie und die Freude an naturwissenschaftlicher Arbeit nahegebracht.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung.</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung.	1
1.2 Aufgabenstellung.	2
<b>2 Theoretische Grundlagen.</b>	<b>4</b>
2.1 Grundzüge der radikalischen Polymerisation.	4
2.2 Arten der Emulsionspolymerisation.	5
2.2.1 Emulsionspolymerisation.	6
2.2.2 Nukleierungsmechanismen.	11
2.2.2.1 Mizellare Tröpfchennukleierung.	11
2.2.2.2 Homogene Nukleierung.	12
2.2.3 Miniemulsionspolymerisation.	14
2.2.3.1 Entwicklung der Miniemulsion.	14
2.2.3.2 Herstellung der Miniemulsion.	15
2.2.3.3 Stabilisierung von Miniemulsionen.	17
2.3 Inverse Heterophasenpolymerisation.	23
2.3.1 Herstellung inverser Emulsionen.	23
2.3.2 Inverse Mikroemulsion.	26
2.3.3 Inverse Miniemulsion.	27
2.4 Polymerisation in Miniemulsionen.	29
2.5 Weitere Arbeiten mit den verwendeten Monomeren.	39
<b>3 Experimentelle Durchführung.</b>	<b>41</b>
3.1 Verwendete Chemikalien.	41
3.2 Durchführung der Polymerisationen.	44
3.3 Analytik.	46
3.3.1 Instrumentelle Analytik.	46
3.3.2 Potentiometrische und konduktometrische Titration der Polymere.	49

3.3.3	Lösungsversuche von Polymeren. . . . .	50
3.4	Berechnung der Auswertungsgrößen. . . . .	50
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion. . . . .</b>	<b>54</b>
4.1	Überblick und Synthesestrategie. . . . .	54
4.2	Variation des Emulgators bei der Copolymerisation von 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 1-Vinylimidazol. .	56
4.2.1	Span 80 und Span 80/Brij 76-Gemisch als Emulgatoren. . . .	56
4.2.2	Polyethylenglykoldistearat und Pluronic PE als Emulgatoren.	64
4.2.3	Lubrizol U und Addconate WO als Emulgatoren. . . . .	67
4.2.4	Fazit. . . . .	74
4.3	Copolymerisation ohne Einstellung des pH-Werts. . . . .	75
4.3.1	Umsatz-Zeit-Verhalten. . . . .	75
4.3.2	Zusammensetzung der Copolymere. . . . .	79
4.3.3	FTIR-Analyse. . . . .	86
4.3.4	Thermogravimetrische Analyse der Polymere. . . . .	91
4.3.5	Fazit. . . . .	97
4.4	Einfluss des pH-Werts auf die Copolymerisation. . . . .	98
4.4.1	Verschiedene Phasenverhältnisse. . . . .	99
4.4.2	Zugabe von Natriumchlorid in die Monomerphase. . . . .	102
4.4.3	Homopolymerisation von 2-Acrylamido-2-methyl- 1-propansulfonsäure, 1-Vinylimidazol, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat und 4-Vinylpyridin. . . . .	104
4.4.4	Umsatz-Zeit-Verhalten bei Copolymerisation. . . . .	111
4.4.5	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit. . . . .	114
4.4.6	Umsatzermittlung über FTIR-Spektren. . . . .	118
4.4.7	Copolymerzusammensetzungen. . . . .	120
4.4.8	Löslichkeit der Monomere in Cyclohexan. . . . .	126
4.4.9	Herstellung der inversen Miniemulsion mit getrennten Monomerphasen. . . . .	129

4.4.10	Vergleich der Initiierung mit AIBN und APS. . . . .	132
4.4.11	Fazit	138
4.5	Aussagen zu Molmassen und Polymeraufbau. . . . .	<b>140</b>
4.5.1	Thermogravimetrische Analyse der Copolymere. . . . .	140
4.5.2	Löslichkeit der Copolymere. . . . .	142
4.5.3	Messung der intrinsischen Viskosität und Vergleich mit Messung der wässrigen GPC. . . . .	145
4.5.4	Potentiometrische und konduktometrische Titration der Copolymere. . . . .	151
4.5.5	Fazit. . . . .	156
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung. . . . .</b>	<b>158</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis. . . . .</b>	<b>162</b>
<b>7</b>	<b>Anhang. . . . .</b>	<b>173</b>
7.1	Reaktionsansätze. . . . .	173
7.2	Messergebnisse der Proben. . . . .	181
7.3	Abkürzungsverzeichnis. . . . .	210





# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Einleitung

Die Motivation, den Naturkautschuk, der vornehmlich aus dem Gummibaum *Hevea brasiliensis* gewonnen wird, synthetisch als Latex herzustellen, führte zu ersten Versuchen, Monomer in Wasser zu dispergieren und zu polymerisieren. Erste Patente zu Beginn des 20. Jahrhunderts von GOTTLÖB<sup>[1]</sup>, HOFMAN und DELBRÜCK<sup>[2]</sup> beschreiben die Polymerisation von Dienen in seifenfreie Dispersionen. Aber die größten Entwicklungsschritte zu der Emulsionspolymerisation, wie sie uns heute bekannt ist, fanden während des 2. Weltkrieges statt. Der enorme Bedarf an Kautschuk machte die Synthese wirtschaftlich und die Zusammenarbeit von Wissenschaft, Industrie und Staat resultierte in lohnenswerten Industrieprozessen und einer großen Zahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen.

Die aus diesen ersten Schritten entwickelte Nanotechnologie ist heute ein interdisziplinäres Gebiet, das Bereiche der Chemie, Physik und Biotechnologie vereint. Nanopartikel finden Einsatz in Beschichtungen wie bei Lacken oder Papierveredlung, in der Katalyse, Filtertechnik oder *in vivo* zum gezielten Transport von Medikamenten oder als funktionalisierte Partikel, die körpereigene Funktionen beeinflussen.

Ein Verfahren, um Nanopartikel für solch immer spezialisiertere Anwendungen synthetisieren zu können, ist die Miniemulsion, die in den siebziger Jahren im 20. Jahrhundert entwickelt wurde.<sup>[3-5]</sup> Sie bietet Vorteile durch eine niedrige Menge an Tensid, die stabile „Nanoreaktoren“ erzeugt. Es findet im Gegensatz zur herkömmlichen Emulsion keine bzw. nur ein sehr langsamer Monomertransfer statt. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Polymerisation hydrophober Monomere in einer wässrigen kontinuierlichen

Phase. Erst seit dem Jahr 2000 werden auch Polymerisationen hydrophiler Monomere in inversen Miniemulsionen beschrieben.<sup>[6, 7]</sup>

### 1.2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollen die Copolymerisationen des sauren Monomers 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure mit den basischen Monomeren 1-Vinylimidazol, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat und 4-Vinylpyridin in inverser Miniemulsion untersucht werden. Hierzu werden sowohl die Stabilität der Miniemulsionen, der Reaktionsverlauf als auch die entstehenden Produkte analysiert.

Zunächst soll die Betrachtung auf dem Einfluss der verwendeten Emulgatoren und den unterschiedlichen Monomerzusammensetzungen liegen. Ein nächster Schritt ist die genauere Analyse der Abhängigkeit vom pH-Wert der Monomerphase, der dann nicht allein durch die Mischung der Monomere vorgegeben wird, sondern gezielt mit Säure- bzw. Basezugabe eingestellt wird. Es ist der Frage nachzugehen, welchen Einfluss unterschiedliche Gegenkationen ( $H^+/Na^+$ ) der 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure die Protonierung bzw. Deprotonierung der basischen Monomere auf die Reaktivität und somit auf die Copolymerisation hat. Ein weiterer wichtiger zu betrachtender Faktor ist eine mögliche Änderung der Löslichkeit, besonders der basischen Monomere, in der kontinuierlichen, unpolaren Phase.

Weitere Details über den Verlauf der Copolymerisation sollen durch u. a. folgende Variationen der Reaktion erfolgen: Initiierung durch wasser- und öllösliche Initiatoren in der Monomer- und kontinuierlichen Phase, Reaktion bei variierender Monomerzusammensetzung bei konstantem pH-Wert, Präparation der inversen Miniemulsionen, unterschiedliche Monomerkonzentration in der wässrigen Phase und Variation des Phasenverhältnisses.

Neben der Analyse der Reaktion über Umsatz-Zeit-Verhalten und Partikelgrößen(stabilität) soll die Analyse der Produkte, besonders die der Copolymerzusammensetzung und Monomersequenzverteilung im Copolymer, genauere Auskunft über die Vorgänge der Polymerisation in inversen Miniemulsionen liefern und mögliche Abweichungen vom idealen (inversen) Miniemulsionsmechanismus aufdecken.

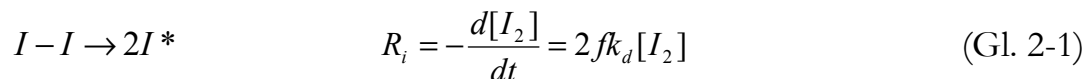
## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundzüge der radikalischen Polymerisation

Die radikalische Kettenreaktion<sup>[8]</sup> ist die am weitesten verbreitete und am besten untersuchte Polymerisationsart. Da sie auch in der vorliegenden Arbeit zur Polymersynthese genutzt wurde, sollen die elementaren Schritte einer radikalischen Polymerisation im Folgenden kurz dargestellt werden.

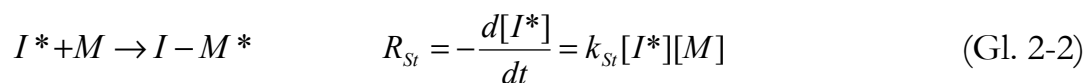
#### Reaktionsstart

Die Reaktion wird durch freie Radikale ausgelöst, die meist durch thermische, aber auch strahlungschemische, mechanische oder elektrochemische Einwirkung erzeugt werden können.



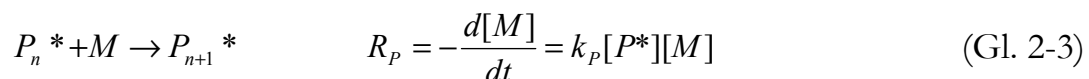
Der Korrekturfaktor  $f$  berücksichtigt die Tatsache, dass nur ein Bruchteil der entstehenden Radikale auch eine Polymerisation auslöst. Durch Reaktion mit einem weiteren Initiatorradikal, Lösungsmittel oder mit dem Emulgator im Fall einer Emulsion werden sie inaktiviert.

Lagert das Radikal jedoch das erste Monomer an, ist dies der eigentliche Start der Polymerisation.



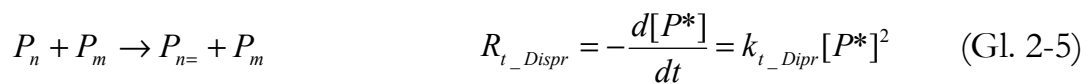
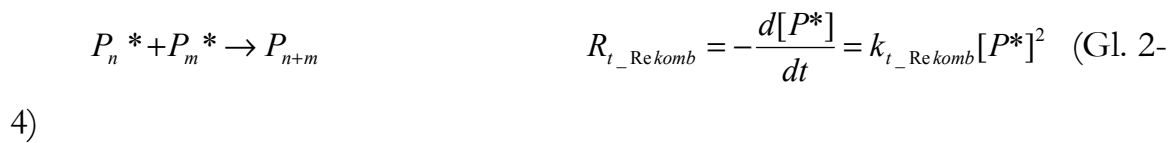
#### Wachstumsreaktion

Bei der Wachstumsreaktion werden an die Polymerkette weitere Monomere angelagert.



## Abbruchreaktion

Ein irreversibler Abbruch des Kettenwachstums kann durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Polymerketten erfolgen. Bei der Rekombination reagieren beide Ketten miteinander und es kommt zu einer Verdopplung des Polymerisationsgrades. Bei der Disproportionierung findet ein Austausch von Atomen statt, was keine Auswirkung auf den Polymerisationsgrad hat.



Nach dem Bodensteinschen Stationaritätsprinzip werden nach kurzer Zeit genauso viele Radikale gebildet wie verbraucht werden. Bei idealer Polymerisationskinetik geht man davon aus, dass alle Reaktionen irreversibel sind, die Molmassen keinen Einfluss auf die Reaktivität haben und keine Nebenreaktionen wie Kettenübertragungen – die Übertragung der Radikalfunktion auf ein andere Moleküle wie Monomere, Polymerketten, Lösungsmittel, Emulgator - stattfinden. Aus Gl. 2-1 – 2-5 ergibt sich dann die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$ :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P^*][M] = k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I_2]}{k_t}}[M] \quad (\text{Gl. 2-6})$$

## 2.2 Arten der Emulsionspolymerisation

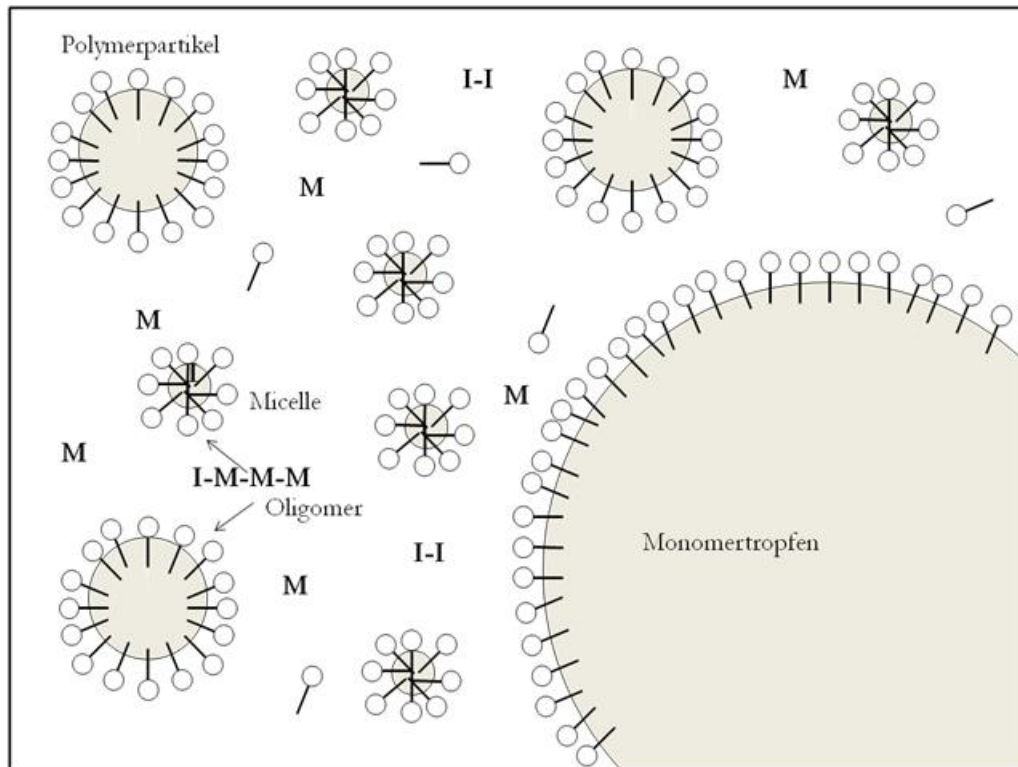
In diesem Abschnitt werden die verschiedenen direkten Heterophasenpolymerisationen vorgestellt und die Unterschiede in Präparation, Thermodynamik und Reaktionsverhalten verdeutlicht.

### 2.2.1 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation, oft auch als Makroemulsionspolymerisation bezeichnet, um sie von weiteren Emulsionspolymerisationsarten deutlich zu unterscheiden, ist die klassische Heterophasenpolymerisation. Erste Patente zu Beginn des 20. Jahrhunderts von GOTTLÖB<sup>[1]</sup>, HOFMAN und DELBRÜCK<sup>[2]</sup> beschreiben die Polymerisation von Dienen in seifenfreie Dispersionen. Einen weiteren Entwicklungssprung gab es während des 2. Weltkriegs. Bücher, die eine gute Übersicht zu dieser Entwicklung der letzten Jahrzehnte geben, sind z.B. von VAN HERK<sup>[9]</sup>, LOVELL und EL-AASSER<sup>[10]</sup> sowie GILBERT.<sup>[11]</sup>

Die Fortschritte führten zu einem immer besseren Verständnis der Mechanismen und Kinetik von Emulsionspolymerisationen. Besondere Beachtung soll hier den wichtigsten und bekanntesten Theorien von HARKINS<sup>[12]</sup> und SMITH und EWART<sup>[13]</sup> geschenkt werden. HARKINS qualitative Theorie geht im Gegensatz zu vorangegangenen Überlegungen davon aus, dass die Monomertropfen als Reservoir dienen und die nachfolgende Polymerisation in mit Monomer gequollenen Mizellen stattfindet. Da letztere in einer Überzahl mit dem Faktor  $10^8$  im Vergleich zu den Monomertropfen vorliegen, ist dort ein Radikaleintritt in Mizellen wahrscheinlicher.

Schema 1 zeigt eine vereinfachte Darstellung einer Emulsionspolymerisation nach HARKINS Theorie. Es zeigt die Verteilung des Monomers und des Emulgators während Intervall I in den Monomertropfen, gelöst in der wässrigen Phase, in Mizellen und in bereits gebildeten Polymerpartikeln.

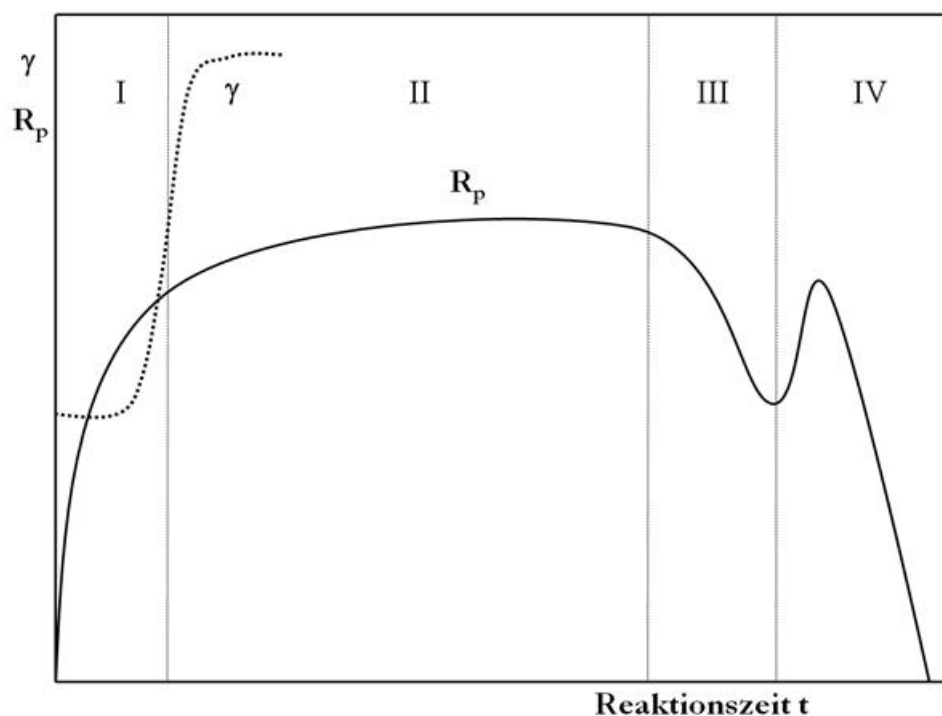


**Schema 1:** Skizze einer Emulsionspolymerisation nach HARKINS während Intervall I.

Die Polymerisation kann in vier Intervalle aufgeteilt werden, in denen die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  unterschiedlich stark ansteigt, bzw. abfällt. In Schema 2 sind  $R_p$  und die Oberflächenspannung  $\gamma$  in diesen Intervallen dargestellt.

Intervall I ist die Phase der Teilchenbildung. Die Polymerisation findet in immer mehr mit Monomer gefüllten Mizellen statt. Nach der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  steigt auch die Oberflächenspannung  $\gamma$  an, da nach dem Verbrauch von Emulgator aus nicht initiierten Mizellen nun gelöste Tensidmoleküle zur Stabilisierung der wachsenden Latexteilchen benötigt werden. Nach der vollständigen Absorption des Emulgators auf den Latexteilchen – die Oberflächenspannung  $\gamma$  erreicht einen Grenzwert – setzt Intervall II ein. Dieses zeichnet sich durch eine annähernd konstant bleibende

Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit aus. Die Zahl der Latexteilchen bleibt konstant und die Polymerisation wird durch Monomerdiffusion von den Monomertropfen durch die kontinuierliche Phase zu den Latexteilchen aufrecht erhalten. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Ist das Monomerreservoir aufgebraucht, sinkt in Intervall III  $R_p$  schließlich ab, da die Konzentration an Monomer in den Latexteilchen abnimmt. Häufig wird ein Intervall IV den Beobachtungen hinzugefügt, das einen Gelpeak<sup>[14]</sup> beschreibt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Bewegung der langkettigen Polymerradikale aufgrund von Verschlaufungen stark eingeschränkt. Es kommt zu einer Verringerung der Abbruchreaktion. Initiatorzerfall und Kettenwachstum sind nicht eingeschränkt, womit die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  stark ansteigt. Das erneute Absinken von  $R_p$  wird als Glaseffekt bezeichnet, da Monomerradikale aufgrund der hohen Viskosität nicht mehr mit den radikalischen Kettenenden reagieren können.



**Schema 2:** Schematische Darstellung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.



HARKINS weist darauf hin, dass Nebenschauplätze der Nukleierung, also der Bildung von Polymerketten, stattfinden können. Da die Bildung von Oligoradikalen in der kontinuierlichen Phase stattfindet, kann auch ein kleiner Teil des Monomers dort homogen polymerisieren. Ebenfalls ist ein Radikaleintritt in einen Monomertropfen und eine anschließende Tröpfchennukleierung wie oben angegeben zwar unwahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen. Auf diese weiteren Nukleierungsmechanismen wird in Abschnitt 2.2.2 genauer eingegangen.

Die qualitativen Überlegungen von HARKINS wurden von SMITH und EWART quantitativ weiterentwickelt. Vor allem die Polymerisation in den Latexteilchen während Intervall II wird besonders eingehend betrachtet. Nebenreaktionen wie Nukleierung in der Wasserphase oder im Monomertropfen werden allerdings nicht berücksichtigt. Es werden Berechnungen zur Abhängigkeit der Anzahl der Partikel angestellt, der aber wohl bekannteste Teil der SMITH-EWART-Theorie ist die Berechnung der durchschnittlichen Anzahl von Radikalen  $\bar{n}$  in einem Polymerpartikel. Es werden dabei drei Fälle unterschieden: Fall 1:  $\bar{n} \ll 0,5$ , Fall 2:  $\bar{n} = 0,5$ , Fall 3:  $\bar{n} \gg 0,5$ . Fall 2 ist der Zustand, für den die SMITH-EWART-Theorie populär geworden ist. Er leitet sich aus folgenden Bedingungen ab:

$$k_s a_s [S] / R_p \ll \rho_A / N \ll k_t^* / R_p, \quad [4] \quad (\text{Gl. 2-7})$$

$\rho_A$  ist hierbei die Rate der Radikalabsorption,  $[S]$  ist die Emulgatorkonzentration,  $a_s$  ist die spezifische Oberfläche des Emulgators,  $k_s$  die „Konstante“ für Desorption von Radikalen und  $k_t^*$  die Abbruchkonstante in Latexteilchen.

Die Absorptionsrate von Radikalen muss demnach sehr viel größer sein als die Desorptionsrate. Letztere kann somit vernachlässigt werden. Tritt ein Radikal in ein „totes“ Latexteilchen ein, so wird die Polymerisation gestartet.

Die Absorption wiederum ist sehr viel langsamer als die Terminierung, so dass ein zweites eintretendes Radikal umgehend mit dem Polymerradikal reagiert und das Latexteilchen „tot“ ist. Diese Vorgänge, auch als „*zero-one*“-Kinetik bezeichnet, wechseln sich natürlich nicht gleichmäßig ab, aber im Durchschnitt ist jeder der beiden Zustände zur Hälfte der Gesamtzeit vorhanden. Daraus ergibt sich  $\bar{n} = 0,5$ . Wenn der linke Teil von Gl. 2-7 nicht erfüllt ist, also die Desorption an Einfluss gewinnt, tritt Fall 1 ein. Bei mehr als einem Radikal pro Partikel (rechte Seite ungültig) tritt Fall 3 ein, aber auch hier wird von SMITH-EWART vereinfachend die Desorption von Radikalen vernachlässigt.

Viele Arbeitsgruppen haben sich in den letzten sechzig Jahren mit Präzisierungen und zum Teil damit verbundenen teilweisen Widerlegungen der SMITH-EWART-Theorie beschäftigt. Eine ausführliche Betrachtung ist nicht Ziel dieser Dissertation, jedoch soll auf einige wichtige Arbeiten hingewiesen werden. Die Einbeziehung der Desorption von Radikalen, ihr weiteres Schicksal und die Auswirkungen auf die Kinetik in Intervall II wurde von STOCKMAYER,<sup>[15]</sup> O'TOOLE<sup>[16]</sup> und UGELSTAD,<sup>[17,18]</sup> später sehr detailliert von NOMURA und GILBERT untersucht. Für das zunächst weniger diskutierte Intervall I zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Nukleierungssortes vom jeweiligen Monomer. So kann die ausschließliche Nukleierung im Latexteilchen, wie von SMITH-EWART gefordert, für wasserlöslichere Monomere wie Vinylacetat<sup>[19, 20]</sup> und Vinylchlorid<sup>[21]</sup> nicht aufrecht erhalten werden. FITCH et al.<sup>[22-24]</sup> und HANSEN/UGELSTAD<sup>[3, 25-27]</sup> in den 1970ern, später dann FEENEY, NAPPER und GILBERT,<sup>[28]</sup> sowie in den letzten Jahren TAUER<sup>[29, 30]</sup> entwickelten verschiedene Theorien zu den genaueren Bedingungen, die während der Nukleierungsphase entscheiden, an welchem Ort das Oligoradikal polymerisiert.

## 2.2.2 Nukleierungsmechanismen

### 2.2.2.1 Mizellare und Tröpfchennukleierung

Das in der wässrigen Phase entstehende Radikal – meist eine anionische Sulfatgruppe – lagert, wie schon in Schema 2-1, dargestellt Monomermoleküle an. Ab einem bestimmten Punkt ist das Oligoradikal durch die Anlagerung so unpolar geworden, dass es in Mizellen eintreten und dort die weitere Polymerisation stattfinden kann. In Intervall II, wenn keine Mizellen mehr vorhanden sind, findet der Eintritt in die bereits entstandenen Polymerpartikel statt.

Die mizellare Nukleierung ist der vorherrschende Mechanismus der Mikroemulsionspolymerisation.<sup>[31-33]</sup> Mikroemulsionen zeichnen sich durch eine extrem niedrige Grenzflächenspannung aus, die durch einen hohen Gehalt an Tensid, oft in Kombination mit einem Co-Tensid, erzeugt wird. 50 Gew.-% oder mehr bezogen auf die Monomerphase werden eingesetzt und so bildet sich eine stabile Dispersion spontan durch Rühren oder Schütteln. Die so erzeugten Tröpfchen haben typischerweise eine Größe von 10-30 nm. Nur in wenigen der mit Monomer gefüllten Mizellen wird eine Polymerisation initiiert, die übrigen Mizellen lösen sich durch Monomer- und Tensidabgabe an die entstehenden Polymerpartikel auf. Dieser Vorgang ist nicht vergleichbar mit dem konstanten Monomertransport aus Tropfen wie bei der Emulsionspolymerisation. Daher findet sich bei der Mikroemulsion kein Intervall II, sondern einen direkten Abfall nach Erreichen des Maximums von  $R_p$ .

Unter den bisher beschriebenen Bedingungen ist Tröpfchennukleierung irrelevant, da entweder die Zahl der Monomertropfen geringer ist als die der Mizellen (Emulsion) oder große Tropfen gar nicht vorhanden sind (Mikroemulsion). Jedoch ist sie der Mechanismus, der bei der Miniemulsion vorherrscht und auch gewünscht ist. Durch eine Tensidkonzentration unterhalb der CMC („critical micelle concentration“ – kritische Mizellbildungskonzentration) wird die Existenz von Mizellen vermieden und so die Tröpfchennukleierung

forciert. Diese Kinetik der Miniemulsion wird ausführlich in Abschnitt 2.2.3 besprochen.

Eine weitere Heterophasenpolymerisation, in der Tröpfchennukleierung die Hauptrolle spielt, ist die Suspensionspolymerisation.<sup>[34]</sup> In der dispergierten Monomerphase ist der Initiator gelöst, so dass eine Art Substanzpolymerisation in den Tropfen abläuft. Die Größe der Tropfen ist im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation einstellbar und ist abhängig von äußeren Einflüssen wie Rührerdrehzahl und Reaktorbauart, als auch den Polymerisationsparametern und Eigenschaften der Phasen wie Viskosität und Grenzflächenspannung. Zusätzliche Stabilität kann durch Dispergatoren wie PVA, Stärke oder anorganische Salze erzeugt werden. Durch die umgebende wässrige Phase wird für eine gute Wärmeabfuhr gesorgt und die einfache Aufarbeitung des Polymers sowie die vergleichsweise einfache kontinuierliche Reaktionsführung sind ebenfalls vorteilhaft.

### 2.2.2.2 Homogene Nukleierung

Da für die Miniemulsionen die homogene Nukleierung nicht ausgeschlossen werden kann, sollen die Bedingungen für diese Form der Teilchenbildung ebenfalls kurz dargestellt werden.

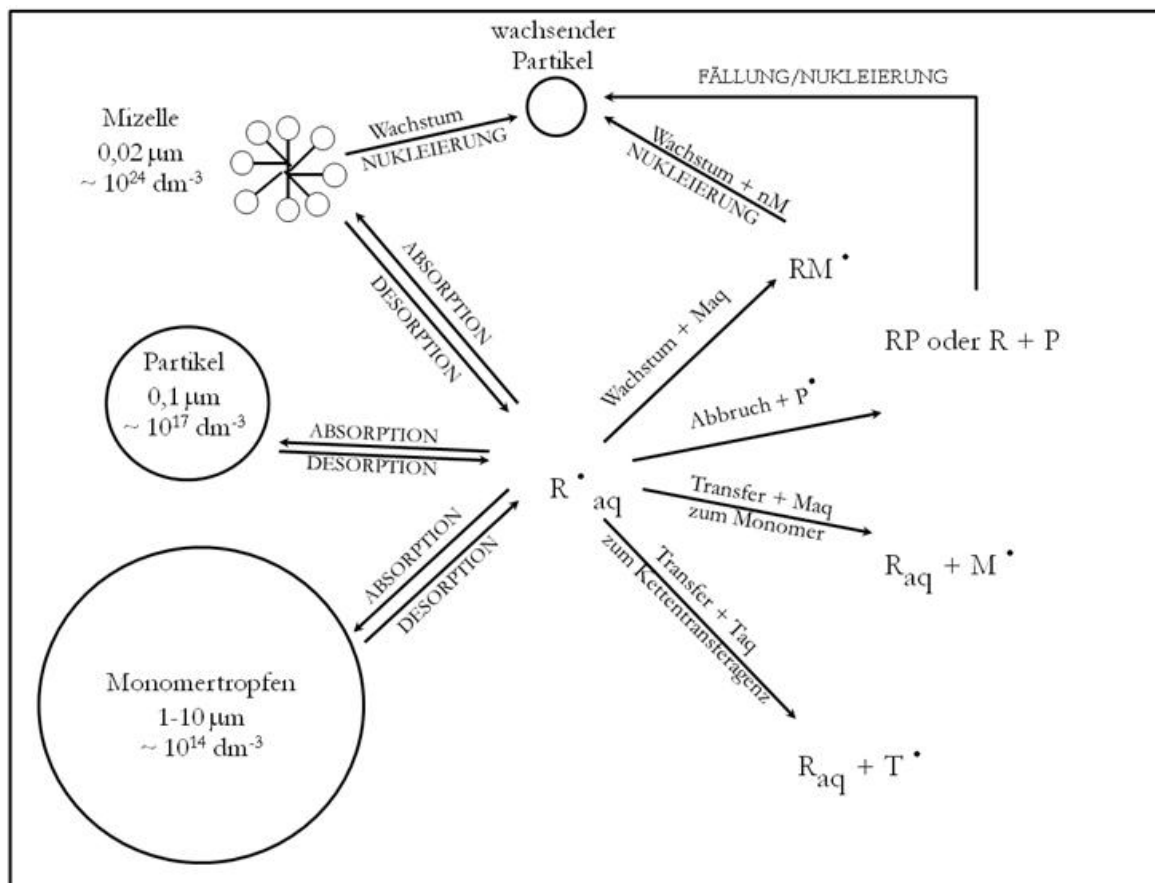
Ohne Zugabe eines Emulgators und die dadurch entstehenden Mizellen ist vor allem zu Beginn der Emulsionspolymerisation (mit nur wenigen schon existierenden Polymerpartikeln) die Wahrscheinlichkeit hoch, dass ein Oligoradikal in der wässrigen Phase weiteres Monomer anlagert, bis es eine kritische Kettenlänge erreicht hat. Die Oligomerkette kollabiert (*coil-to-globule transition*), weiteres Monomer kann angelagert werden und es entstehen Polymerpartikel.<sup>[35]</sup>

<sup>36]</sup> Ein weiteres Modell ist die Clusterbildung von Oligomeren.<sup>[29, 37]</sup> Ab einer

Größe, die von der Anzahl der Oligomere und ihrer Kettenlänge abhängt, sind die Cluster thermodynamisch stabil und wachsen als Nukleierungskeime weiter.

Die Beobachtungen für tensidfreie Emulsionen lassen sich auch unter Zugabe von Emulgator beobachten. Vor allem kann es zu homogener Nukleierung kommen, wenn die Anzahl der wachsenden Partikel gering ist, wie bei einer Saatspolymerisation, in der mit Monomer gequollene Polymerpartikel weiter reagieren sollen. Diese Neubildung von Partikeln wird als „secondary nucleation“ bezeichnet.<sup>[38, 39]</sup>

Schema 3 illustriert die möglichen Schicksale eines Radikals, dass in der homogenen Phase gebildet wird. Sowohl chemische als auch physikalische Prozesse sind dabei berücksichtigt.



**Schema 3:** Mögliche Schicksale eines Radikals in der kontinuierlichen Phase. Groß geschriebene Worte beschreiben physikalische Prozesse.<sup>[10]</sup>

### 2.2.3 Miniemulsionspolymerisation

#### 2.2.3.1 Entwicklung der Miniemulsion

Das Prinzip der Miniemulsionspolymerisation – ohne dass sie als solche bezeichnet wurde - wurde erstmals von UGELSTAD et al. beschrieben. Es wurde beobachtet, dass unter Zugabe von Cetylalkohol zu Vinylchlorid größere Polymerpartikel als in herkömmlichen Emulsionen entstehen. Zunächst wurde angenommen, dass der Cetylalkohol die Koagulation erhöht. Hinzu kam aber auch die schlechte Reproduzierbarkeit der Emulsionen. Anfang der 1970er wiesen HANSEN/UGELSTAD et al. <sup>[3-5]</sup> für Styrolpolymerisationen nach, dass die Partikelgrößen auf der Tröpfchennukleierung sehr fein verteilter Monomertröpfchen beruht. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Partikelgröße lässt sich auf die Ostwald-Reifung, die später näher erläutert wird, zurückführen. Der leicht wasserlösliche Cetylalkohol verlässt die Tropfen in die wässrige Phase und es kann dort mizellare Nukleierung stattfinden.

Der Herstellungsprozess und die Bezeichnung Miniemulsion<sup>[40]</sup>, wie sie heute bekannt ist, beinhaltet wie eine herkömmliche Emulsion die Mischung einer kontinuierlichen Phase (meist Wasser) mit einem Emulgator (meist SDS) und einer dispergierten Monomerphase, sowie den Einsatz eines wasserlöslichen Initiators. Es ist aber auch die Nutzung von öllöslichen Initiatoren bekannt, jedoch handelt es sich in diesem Fall eher um eine „Minisuspension“. Abweichend ist der Einsatz von sehr starken Scherkräften zur Homogenisierung der Miniemulsion und die Zugabe einer in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Substanz (Hydrophob) zur Stabilisierung der Monomertröpfchen. Deren Größe beträgt im Allgemeinen zwischen 30 und 500 nm.<sup>[41]</sup> Durch die große spezifische Oberfläche dieser Tröpfchen ist es nun sehr wahrscheinlich, dass ein Oligoradikal von der kontinuierlichen Phase her eintritt und eine Tröpfchennukleierung stattfindet. Der ideale Fall einer Miniemulsionspolymerisation beschreibt eine 1:1-Polymerisation der Tröpfchen

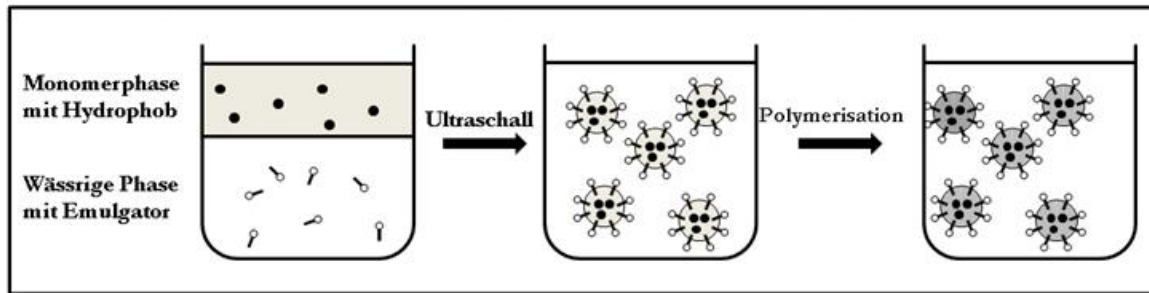
zu Polymerpartikeln. In diesem Zusammenhang werden die Monomertröpfchen oft als „Nanoreaktoren“ bezeichnet.

### 2.2.3.2 Herstellung von Miniemulsionen

In der akademischen Forschung ist die verbreitetste Art, die sehr kleinen Tröpfchengrößen der Miniemulsion zu erhalten, die Anwendung von Ultraschall. Auch wenn der genaue Prozess, den der Eintrag von Ultraschall in Flüssigkeiten auslöst, noch nicht vollständig geklärt ist, so wird doch die akustische Kavitation als verantwortlicher Mechanismus angenommen.<sup>[42, 43]</sup> Die in die Flüssigkeit ausgesendeten Schallwellen bewirken als Longitudinalwellen eine Schwingung der Moleküle. Durch den ständigen Wechsel zwischen Kompressions- und Expansionsphasen verändern sich die Abstände der Moleküle in der Flüssigkeit. Wenn der Abstand groß genug ist, werden die intermolekularen Bindungskräfte der Flüssigkeit gebrochen. Die so entstandenen Hohlräume bezeichnet man als Kavitationsblasen. Entstehen diese Kavitationsblasen in den Grenzflächen der Phasen heterogener Systeme wie der Miniemulsion, sind sie stark verformt. Die Kavitationsblasen implodieren asymmetrisch und erzeugen damit einen Flüssigkeitsstrom („*Jet*“) mit hoher Geschwindigkeit. Dieser zerteilt die eine flüssige Phase sehr fein in der anderen. Diese anfängliche minimale Tröpfchengröße ist abhängig vom Energieeintrag und dessen Dauer.<sup>[44]</sup> Jedoch kommt es nach der Zerteilung („*fission*“) durch Koaleszenz („*fusion*“) zu einer Vergrößerung der Tröpfchen. Es stellt sich in diesem Pseudo-Gleichgewicht die für das vorhandene Monomer- und Emulgatorgemisch optimale Tröpfchengröße ein.<sup>[45-47]</sup> Die Tröpfchengröße ist abhängig von der Dichte der beiden Phasen, der Monomerlöslichkeit in der kontinuierlichen Phase und der Menge an Emulgator und Hydrophob.<sup>[48]</sup> Ist dieser „*Fission-and-fusion*“-Vorgang erst einmal abgeschlossen, hat die Intensität der Ultraschallbehandlung keinen Einfluss mehr auf die Tröpfchengröße.<sup>[44]</sup> Durch die Konzentration des Tensids unterhalb der CMC bilden sich keine

Mizellen in der Emulsion aus. Die Tröpfchen der Miniemulsion sind auch anders als in der herkömmlichen Emulsion und Mikroemulsion nicht vollständig mit Tensid bedeckt und daher „kritisch stabilisiert“.<sup>[49]</sup>

In Schema 4 ist die prinzipielle Zusammensetzung und Herstellung einer Miniemulsion dargestellt.

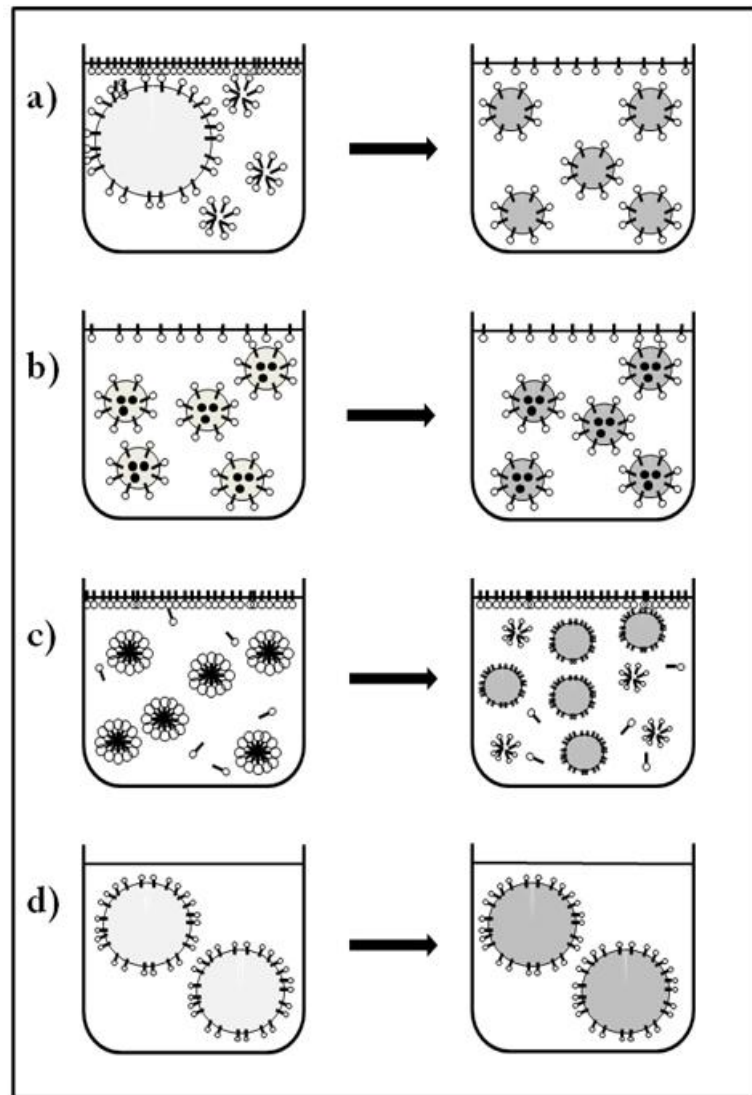


**Schema 4:** Prinzip der Herstellung von Miniemulsionen.

Weitere Möglichkeiten der Homogenisierung von Miniemulsionen ist die Verwendung von Hochdruckhomogenisatoren, vor allem für den industriellen Maßstab.<sup>[50,51]</sup> Reines Rühren des Gemischs oder die Benutzung eines Ultra-Turrax bietet nur einen unzureichenden Energieeintrag und führt zu großen Tropfen mit einer breiten Größenverteilung.

Schema 5 bietet eine Übersicht über die besprochenen verschiedenen Heterophasenpolymerisationen. Die Tröpfchen- bzw. Teilchengröße vor und nach der Reaktion und die unterschiedliche Verteilung des Tensids werden dargestellt.





**Schema 5:** Vergleich verschiedener Heterophasenpolymerisationsprozesse:

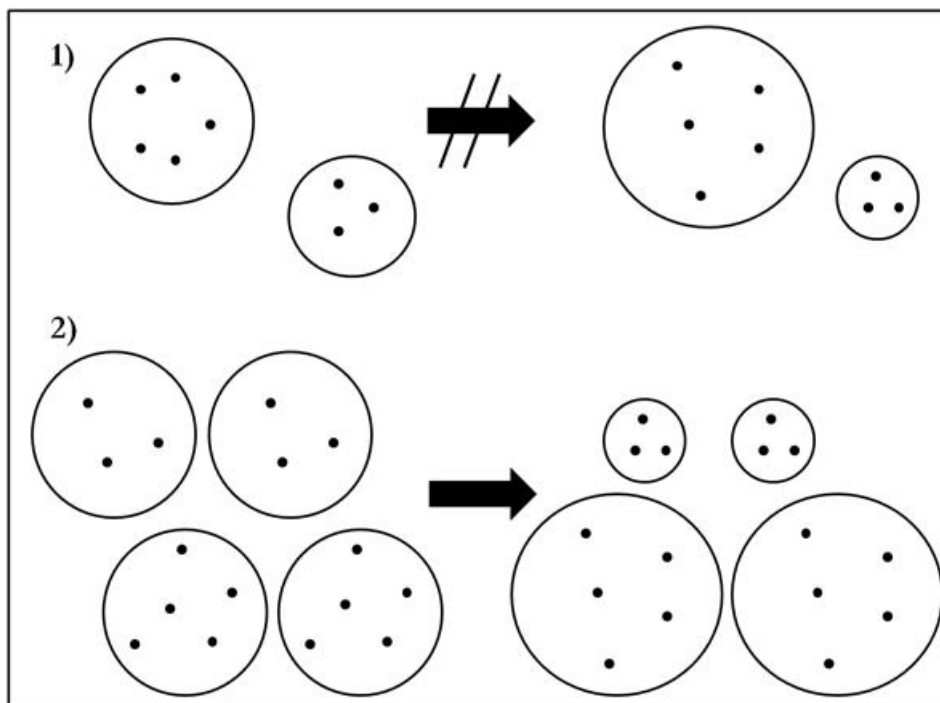
a) Emulsionspolymerisation, b) Miniemulsionspolymerisation,  
c) Mikroemulsionspolymerisation, d) Suspensionspolymerisation.<sup>[46]</sup>

### 2.2.3.3 Stabilisierung von Miniemulsionen

Nach der Dispergierung können die Monomertröpfchen durch zwei Prozesse destabilisiert werden. Zum einen durch die Ostwald-Reifung, ein durch Monomerdiffusion hervorgerufenenes Wachstum bzw. Schrumpfung der Tröpfchen, zum anderen Kollision und Koaleszenz.

Ostwald-Reifung: Aufgrund der Uneinheitlichkeit der Tröpfchengröße herrscht in den kleinen Tröpfchen ein größerer Laplace-Druck als in den

größeren Tröpfchen, da dieser von der Stärke der Oberflächenkrümmung abhängig ist. Die kleinen Tröpfchen geben Monomer in die kontinuierliche Phase ab und schrumpfen weiter, bis sie verschwinden, während die großen Tröpfchen das Monomer aufnehmen und weiter wachsen. Ein Schutz gegen die Ostwald-Reifung bildet die Zugabe eines Hydrophobs, das in der wässrigen Phase unlöslich ist. In den Tröpfchen sorgt es für einen osmotischen Druck, der dem Laplace-Druck entgegenwirkt. Eine Monomerdiffusion von kleineren zu größeren Tröpfchen und eine daraus resultierende Zunahme des osmotischen Drucks durch eine zunehmende Konzentration des Hydrophobs in den kleineren Tröpfchen sind so nicht möglich. Dies ist in Schema 6 in der oberen Abbildung 1) gezeigt. Die untere Abbildung 2) zeigt die Auswirkungen des osmotischen Drucks bei zwei Miniemulsion mit gleicher Tröpfchengröße, aber unterschiedlicher Konzentration an Hydrophob. Nach der Mischung kommt es zu einem Stoffaustausch, um einen gleichmäßigen osmotischen Druck in allen Tröpfchen zu erzielen.<sup>[48]</sup>



**Schema 6:** 1) Die Ostwald-Reifung wird durch Zugabe eines Hydrophobs unterdrückt, 2) durch den osmotischen Druck kommt es bei zunächst gleich großen Tröpfchen mit unterschiedlicher Hydrophobkonzentration zu einer bimodalen Partikelgrößenverteilung.

HIGUCHI und MISRA gelang erstmals die Stabilisierung gegen Ostwald-Reifung von Tetrachlormethan in Wasser durch Zugabe von Hexadekan und Nujol.<sup>[52]</sup> Eine theoretische Betrachtung der Stabilisierung von Monomertröpfchen durch eine in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Spezies fand bei WEBSTER und CATES statt.<sup>[53]</sup>

Die irreführende Bezeichnung Co-Tensid oder „*cosurfactant*“ für ein Hydrophob suggeriert eine Grenzflächenaktivität der Substanz, die aber wie in Fällen der Modellschubstanz Hexadekan<sup>[46]</sup> nicht vorhanden und bei einem Hydrophob auch nicht erwünscht ist. Cetylalkohol dagegen lagert sich auch in der Grenzfläche an, sorgt jedoch auch aufgrund seiner vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit für eine schlechte Stabilisierung gegen die Ostwald-Reifung.<sup>[54]</sup> Beigefügte Polymere erhöhen ebenfalls die Stabilität der Partikel. Durch ihre hohe Kettenlänge sind sie unlöslich in der wässrigen Phase und wie im Fall von Styrol löslich in der Monomerphase.<sup>[44]</sup> In der Arbeitsgruppe von EL-AASSER<sup>[54-56]</sup> wurde gezeigt, dass durch geringe Polymerzugabe in die Monomerphase eine verbesserte Tröpfchennukleierung eintritt. Durch das hohe Molekulargewicht wird nicht genug Polymermoleküle hinzugefügt, um einen ausreichenden osmotischen Druck aufzubauen. Dazu ist ein minimales molares Verhältnis von Monomer zu Hydrophob von etwa 250:1 nötig.<sup>[49]</sup> Jedoch kann während der Polymerisation die Tröpfchenzahl konstant gehalten werden (im Vergleich zur Stabilisierung mit Cetylalkohol oder keinem Hydrophob)<sup>[56]</sup> und somit die Polymerisation in einer größeren Anzahl von Tröpfchen stattfinden. REIMERS und SCHORK benutzten ebenfalls Polymer zur Stabilisierung.<sup>[57]</sup> Sie entwickelten ein Modell zur Beschreibung der Stabilisierungsmechanismen durch Polymer, bei dem Miniemulsionen mit Polymer als Stabilisator und mit Monomer gequollene Polymerpartikel in ähnlicher Weise betrachtet werden.<sup>[58]</sup> Die Stabilität letzter, im Prinzip „Saat-Miniemulsionen“, wurde ebenfalls betrachtet.<sup>[59]</sup>

Es können auch Hydrophobe eingesetzt werden, die an der Polymerisation teilnehmen, bzw. einen weiteren Zweck neben der Tröpfchenstabilisierung erfüllen. So copolymerisierten CHERN et al. Styrol mit Dodecylmethacrylat oder Stearylmetacrylat, wobei letzteres eine bessere Stabilisierung erzeugt.<sup>[60, 61]</sup> REIMERS und SCHORK copolymerisierten Methylmethacrylat mit p-Methylstyrol, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinylhexanoat.<sup>[62]</sup> In der Monomerphase lösliche Initiatoren wie Laurylperoxid(LPO), Benzoylperoxid (BPO), 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) oder 2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril (AMBN)<sup>[63-65]</sup> sorgen für eine Verringerung der Monomerdiffusion bis zum Beginn der Polymerisation in den Tröpfchen. Hier ist LPO besonders effektiv. Das häufig im Labormaßstab eingesetzte Hexadekan kann in der industriellen Nutzung Probleme bei der Filmbildung bereiten, da es leicht flüchtig ist. Die Zugabe von Dodecylmercaptan (DDM) als Hydrophob umgeht dies und es wirkt gleichzeitig als Kettenüberträger.<sup>[66, 67]</sup>

Kollision und Koaleszenz: Der Einsatz von Emulgatoren schützt die Monomertröpfchen vor Stabilitätsverlust durch Kollision und Koaleszenz. Bei einer starken Annäherung zweier Teilchen, wird die Anziehung durch Van-der-Waals-Kräfte so groß, dass eine irreversible Verschmelzung eintritt.<sup>[68]</sup> Es wird von Teilchen gesprochen, da diese und folgende Beschreibungen allgemein gültig sind, sowohl für flüssig/flüssig-Emulsionen, als auch für eine Latex nach der Polymerisation.

Einer der gebräuchlichsten Emulgatoren für wässrige Emulsionen ist Natriumdodecylsulfat (SDS). Neben anionischen Tensiden kommen auch kationische zum Einsatz, meist Cetyltrimethylammoniumbromid oder -chlorid (CTMA-Br/-Cl).<sup>[69, 70]</sup> Gleiche Mengen an anionischem oder kationischem Tensid erzeugen ähnliche Partikelgrößen. Die Stabilisierung beruht auf der elektrostatischen Abstoßung zweier gleichartig geladener Partikel. Diese

Energie der Abstoßung bildet zusammen mit der Anziehungsenergie (Van-der-Waals) und der Kernabstoßung (Bornenergie) die Gesamt-Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen.<sup>[68]</sup>

Nicht-ionische Emulgatoren stabilisieren durch sterische Abstoßung eine Emulsion. Auf sie soll hier vor allem deshalb näher eingegangen werden, da sie in inversen (Mini)Emulsionen hauptsächlich verwendet werden. Aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstanten der unpolaren kontinuierlichen Phase scheidet eine elektrostatische Abschirmung aus. Die sterische Stabilisierung beruht auf den in der kontinuierlichen Phase frei beweglichen Molekül- oder Polymerketten, die an die Teilchen meist nicht-kovalent gebunden sind. Jedoch ist auch eine kovalente Bindung, die während der Polymerisation zustande kommt, möglich.<sup>[71]</sup> Nähern sich zwei Teilchen an, so erhöht dies die Konzentration an Kettenmolekülen in der kontinuierlichen Phase, ein lokal begrenzter osmotischer Druck entsteht. Das Lösungsmittel der umgebenden Phase strömt in diesen Bereich, wodurch ein Ausgleich der Konzentration stattfindet und die Teilchen auseinandergedrängt werden. Eine Betrachtung unter entropischen Gesichtspunkten ist ebenfalls möglich.<sup>[68, 72]</sup> Ein Vorteil gegenüber ionischer Stabilisierung ist die Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen des pH-Werts oder des Salzgehalts der Emulsion.

Verbreitete nicht-ionische Tenside sind Polyalkylenglykoether unter dem Handelsnamen Brij<sup>®</sup><sup>[73]</sup>, Ester von Sorbitan und Fettsäuren Span<sup>®</sup>, die Polysorbate Twen<sup>®</sup><sup>[74]</sup> oder Polyvinylalkohol.<sup>[75]</sup> Weitere hochmolekulare Tenside, vornehmlich für inverse Emulsionen, werden im Experimentellen Teil dieser Arbeit vorgestellt. Amphiphile Block- oder Graft-Copolymere mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Block sind ebenfalls gute Stabilisatoren. Oft wird Poly(ethylenoxid) als hydrophiler Teil mit einem anderen Polymer gekoppelt, wie bei Polystyrol<sup>[76, 77]</sup>, Poly(12-Hydroxystearylsäure)<sup>[78]</sup> oder Poly(ethylen-co-butylen).<sup>[7]</sup> Die Arbeitsgruppe um CHARLEUX konnte zeigen, dass die Stabilisierung durch amphiphile Polymere so gut ist, dass sogar auf ein

Hydrophob verzichtet werden kann.<sup>[79]</sup> Allen nicht-ionischen Tensiden ist gemein, dass über das HLB-Konzept (hydrophilic-lipophilic-balance) von GRIFFIN<sup>[80]</sup> ihre Eignung zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser- (O/W) oder Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O oder invers) bestimmt werden kann. Es wird die molare Masse des hydrophilen Anteils  $M_H$  durch die Molmasse des gesamten Tensids  $M$  geteilt und mit dem Faktor 20 multipliziert.

$$HLB = 20 \cdot \left( \frac{M_H}{M} \right) \quad (\text{Gl. 2-8})$$

Daraus ergibt sich eine theoretische Skala von 0 bis 20, wobei Tenside zur Stabilisierung von O/W-Emulsionen im Bereich von 11-18, die für W/O-Emulsionen im Bereich von 3-10 liegen. Diese grobe Abschätzung erleichtert zwar die Auswahl geeigneter Emulgatoren, aber für jedes heterogenes System muss einzeln getestet werden, mit welchem Emulgatormisch es sich am besten stabilisieren lässt.

Trotz der Stabilisierung durch Tenside und Hydrophobe kann ein Monomertransfer durch die kontinuierliche Phase nicht ausgeschlossen werden. Vor allem der „kompensierte“ Transfer, bei dem keine Änderung der Tröpfchengröße festzustellen ist, findet trotzdem statt.<sup>[18]</sup> Schneller als der unterdrückte „nicht-kompensierte“ Transfer, der der OSTWALD-Reifung entspricht.

Die gute Stabilität von Miniemulsionen zeigten OUZINEB et al. mit Versuchen, bei denen Styrol- und BMA-Miniemulsionen getrennt voneinander vorbereitet, aber miteinander polymerisiert wurden.<sup>[81]</sup> ATR-FTIR-Spektren der auf diese Weise entstandenen Polymere und der Homopolymere weisen kam Unterschiede auf. Nur schwache Copolymerpeaks weisen auf einen minimalen Monomertransfer hin.

## 2.3 Inverse Heterophasenpolymerisation

### 2.3.1 Herstellung inverser Emulsionen

In diesem Abschnitt sollen die Unterschiede der Präparation und Polymerisation von inversen Dispersionen im Vergleich zu direkten Systemen betrachtet werden. Die Anwendung von inverser Emulsionspolymerisation dient der Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polymeren. Polyacrylate finden eine breite Anwendung als Superabsorber bzw. Verdicker, z.B. in Hygieneartikeln, Anstrich- oder Druckerfarbe und Kosmetika.<sup>[82]</sup> In der Ölindustrie werden sie sowohl bei der Förderung als Bohrzusatz zur Aufnahme eindringenden Wassers genutzt, als auch bei der Ölaufbereitung. Polymere mit ionischer Ladung dienen als Fällungsmittel, z.B. in der Abwasseraufbereitung.<sup>[83]</sup> Aufgrund deren starker Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase einer herkömmlichen (direkten) Emulsion, ist diese nicht als Reaktionsmedium geeignet. Es wird daher ein unpolares, organisches Lösungsmittel als kontinuierliche Phase verwendet, meist Toluol, Cyclohexan oder Paraffine wie Isopar M.

Die Synthese von wasserlöslichen Polymeren in einem heterogenen System bietet gegenüber der Lösungspolymerisation mehrere Vorteile. Zum einen können aufgrund der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Kinetik die erwünschten hohen Molmassen erreicht werden, da eine Terminierung der Ketten zurückgedrängt wird. Zum anderen kann ein höherer Anteil an Monomer pro Volumeneinheit als bei der Lösungspolymerisation eingesetzt und somit die Produktivität gesteigert und die Aufarbeitung erleichtert werden. Während schon verdünnte Lösungen von wasserlöslichen Monomeren unter der Polymerisation stark viskos werden, bleiben Dispersionen mit 50 Gew.-% und mehr nahezu unverändert niedrigviskos. Zudem leitet die kontinuierliche Phase die entstehende Reaktionswärme, die bei den stark exothermen Reaktion der z. B. häufig verwendeten Acrylsäure oder Acrylamid entsteht, sehr gut ab. Die niedrige Viskosität und gute Wärmeableitung sind natürlich auch bei

herkömmlichen Emulsionen zu beobachten. Der Unterschied zwischen wässrigen Lösungen und inversen Emulsionen ist aber besonders stark und findet daher hier Erwähnung.

Während in industriellen Prozessen häufig hohe Gehalte an wässriger Monomerphase von 50 bis 70 Gew.-% erwünscht sind, wird in der akademischen Forschung mit Systemen mit niedrigerem Gehalt an wässriger Phase gearbeitet (häufig um etwa 10 Gew.-%), um Koagulation zu verhindern und eine gute Vergleichbarkeit mit schon vorhandenen Arbeiten zu gewährleisten.<sup>[83]</sup> Zu beachten ist, wie auch in dieser Arbeit, dass der Gehalt der wässrigen Phase meist nicht dem tatsächlichen Monomergehalt entspricht, da häufig ein festes Monomer in Wasser gelöst werden muss. Anders als bei der direkten Heterophasenpolymerisation, wo von einer Substanzpolymerisation in den Reaktionsloci gesprochen werden kann, findet bei der inversen Variante eine (konzentrierte) Lösungspolymerisation in den Tröpfchen statt.

Der Begriff der inversen Emulsion wurde erstmals 1960 in einem Patent der Firma Dow Chemical verwendet.<sup>[84]</sup> VANDERHOFF et. al.<sup>[85]</sup> publizierten 1962 über inverse Emulsionen zur Polymerisation von Natrium-*p*-Vinylbenzylsulfonat in Xylen. Ein größeres Interesse an dieser Polymerisationsart kam aber erst Anfang der 1980er zusammen mit Entwicklungen in der Ölförderung auf. Eine Literaturrecherche mit den Suchbegriffen „inverse AND emulsion“ macht dies deutlich.

Die Reaktion kann sowohl mit wasserlöslichen als auch öllöslichen Initiatoren gestartet werden. Viele Versuche wurden dazu mit dem Modellmonomer Acrylamid durchgeführt. Werden wasserlösliche Initiatoren wie KPS oder APS verwendet, vollzieht sich die Polymerisation in den Monomertröpfchen prinzipiell wie in einer Lösungspolymerisation. Die Reaktion entspricht dann einer inversen Suspensionspolymerisation. Jedoch besteht auch hier die Möglichkeit von Grenzflächenreaktionen<sup>[86]</sup> und Massentransfer<sup>[87, 88]</sup> zwischen den Phasen, so dass es zu Abweichungen von der



Kinetik der Lösungspolymerisation<sup>[86, 89]</sup> kommen kann. Wird die Zugabe von Initiatoren in die kontinuierliche Phase bei direkten Emulsionen für inverse übernommen, ist es logisch, dass für inverse Emulsionen öllösliche Initiatoren wie AIBN oder ADVN verwendet werden. Sie erzeugen im Gegensatz zu den wasserlöslichen Initiatoren Polymere mit einer höheren molaren Masse.<sup>[89]</sup> Die Löslichkeit dieser Initiatoren in der wässrigen Phase wird durch das dort gelöste Monomer erhöht. Dadurch kommt es neben dem Initiatorzerfall und Oligoradikalbildung in der kontinuierlichen Phase auch zum direkten Eintritt des Initiators in die wässrige Monomerphase und der Initiierung im Tröpfchen. Die vergleichsweise gute Löslichkeit in beiden Phasen erhöht wiederum auch den Austritt von (Oligo)Radikalen.<sup>[87-89]</sup>

Einen weiteren großen Einfluss auf die Kinetik inverser Emulsionen haben die Emulgatoren. Die geringere Stabilisierung durch nicht-ionische Emulgatoren, im Vergleich zu elektrostatischer Stabilisierung, erfordert eine größere Menge an Tensid, um langzeitstabile Latices zu erhalten. Etwa 2-5 Gew.-% bezüglich der kontinuierlichen Phase werden eingesetzt.<sup>[7, 90]</sup> Dadurch werden kleine Tröpfchen in größerer Anzahl als in der direkten Emulsion erzeugt, was eine vorwiegende Nukleierung in diesen Tröpfchen und nicht in Mizellen bewirkt. Die Beobachtung durch Lichtstreuung weist keine deutliche Größenveränderung der Partikel auf, wie sie bei mizellarer Nukleierung zu erwarten wäre.<sup>[86]</sup> Desweiteren beeinflusst der Emulgator durch Kettenübertragungsreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit. Doppelbindungen im Emulgatormolekül fangen Radikale bereits in der kontinuierlichen Phase ab verhindern einen Eintritt in die wässrige Monomerphase.<sup>[78]</sup> Dies gilt auch für Unreinheiten in den als kontinuierliche Phase genutzten Paraffine.<sup>[90]</sup> CAPEK betrachtete die Reaktionsgeschwindigkeit pro Teilchen für Acrylamid, die mit steigendem Emulgatorgehalt an Tween 85 (enthält Doppelbindungen) sinkt, sowohl bei der Initiierung mit AIBN als auch mit dem wasserlöslichen APS.<sup>[87]</sup> Auch wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit (pro Teilchen) bei APS größer

ist, zeigt sich mit beiden Initiatoren eine ähnliche Kinetik. Es wird angenommen, dass letzteres an der Ausbildung von Monomer- oder Oligomerradikalen bei beiden Initiatoren liegt, die dann eine Gleichartigkeit bei der Beweglichkeit, Löslichkeit und somit Verteilung in beiden Phasen aufweisen. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  durchläuft bei steigendem Emulgatorgehalt ein Maximum. Zunächst steigt sie aufgrund der Erhöhung der Tröpfchenkonzentration an, doch bei sehr hohen Emulgatorkonzentrationen gewinnen die Nebenreaktionen mit dem Tensid immer mehr an Einfluss, was zu einem Absinken von  $R_p$  führt. Die zunehmend dichte Bedeckung der Grenzschicht mit Emulgator erschwert die Diffusion der Radikale in die Tröpfchen und trägt ebenfalls zur Erniedrigung von  $R_p$  bei.<sup>[89, 91]</sup>

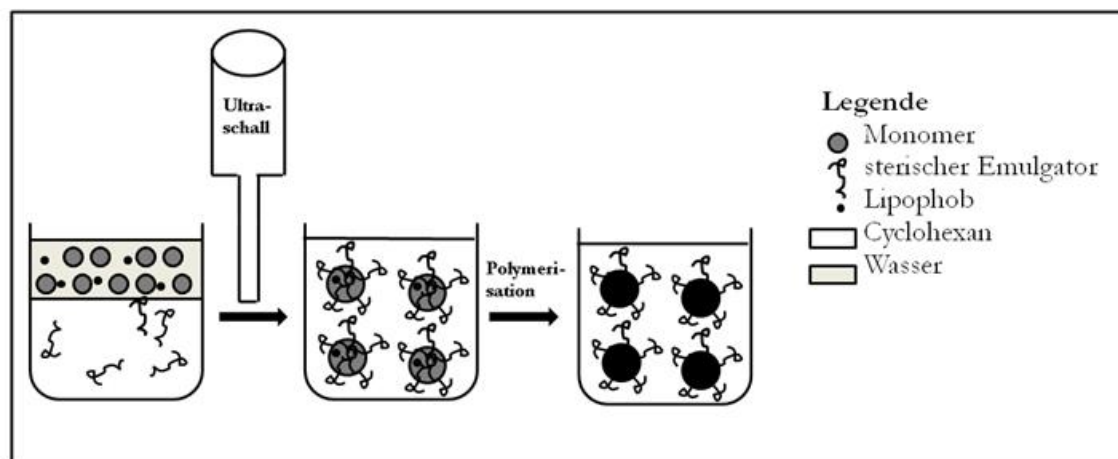
### 2.3.2 Inverse Mikroemulsion

Die inverse Emulsionspolymerisation hat den Nachteil im Vergleich zum Verfahren in der direkten Emulsion, instabil zu sein und eine breite Partikelgrößenverteilung zu besitzen. Dies liegt zum einen an der rein sterischen Stabilisierung der Teilchen, die Koaleszenz und Monomerdiffusion wahrscheinlicher machen, wenn die Nukleierungsphase abgeschlossen ist. Anders bei inversen Mikroemulsionen. Da die Anzahl der mit Monomer gequollenen Mizellen sind und somit deren Oberfläche sehr groß ist, treten während der gesamten Reaktionszeit Nukleierungsreaktionen auf.<sup>[92]</sup> Es wurde beobachtet, dass die Partikel extrem hochmolekulare und wenige Polymerketten enthalten. Die Terminierung findet monoradikal an der Grenzfläche statt, indem die Radikaleigenschaft an das Toluol weitergegeben wird.<sup>[93]</sup> Die Initiierung kann sowohl mit öl- als auch mit wasserlöslichen Radikalstarten stattfinden. Wird im Monomertröpfchen initiiert, kann es zum Ausschluss von Monomer, das in der kontinuierlichen Phase gelöst ist, von der Polymerisation kommen.<sup>[94]</sup> Zudem ist die gewünschte geringe Radikalkonzentration zum Erhalt von wenigen langkettigen Polymeren nicht gegeben. Dies ist der Vorteil

bei der Initiierung in der kontinuierlichen Phase. Bei Monomeren wie Acrylamid, die durch ihre lipophile Doppelbindung und hydrophile Amidgruppe grenzflächenaktiv sind, findet der Kettenstart an der Grenzfläche statt, wenn öllösliche Initiatoren wie AIBN verwendet werden.<sup>[95]</sup> Einen guten Überblick über die Kinetik von inversen Mikroemulsionen bietet der Review-Artikel von BARTON.<sup>[96]</sup>

### 2.3.3. Inverse Miniemulsion

Das Konzept der Miniemulsion kann auch für den inversen Fall übernommen werden. In Cyclohexan werden durch den Eintrag starker Scherkräfte in Wasser gelöste Monomere dispergiert. Statt eines Hydrophobs dient hier ein Lipophob zur Stabilisierung der Tröpfchen. Dies können einfache Salze oder andere ionische Zusätze sein. Schema 7 zeigt die Zusammensetzung und Herstellung inverser Miniemulsionen.



**Schema 7:** Herstellung einer inversen Miniemulsion.

Im Zuge dieser Arbeit wurde in den meisten Fällen kein gesondertes Lipophob wie ein Salz benutzt. Die Monomere liegen bereits deprotoniert vor, und besonders das saure Monomer 2-Acrylamido-1-dimethylpropansulfonsäure (APSA) ist nahezu unlöslich in Cyclohexan. Desweiteren wird die wässrige

Phase in vielen Fällen mit Natronlauge oder Salzsäure versetzt, die ebenfalls als Lipophob dienen. Es wurden aber vergleichende Versuche mit dem Lipophob Natriumchlorid durchgeführt, um die ausreichende Stabilität der inversen Miniemulsionen ohne Salz zu kontrollieren.

Die Auswahl des Emulgators spielt bei inversen Miniemulsionen eine wichtige Rolle. Da wie bei der direkten Miniemulsion (im Vergleich zur Mikro- und Makroemulsion) wenig Emulgator eingesetzt wird, muss er effizient sein. Besonders, da die rein sterische Stabilisierung der inversen Miniemulsion weniger wirkungsvoll ist als die elektrostatische in direkten Systemen. Genau wie bei direkten Miniemulsionen wird eine unvollständige Bedeckung der Tröpfchen und keine Mizellbildung angestrebt. Wie in Abschnitt 2.2.3.3 bemerkt, werden Emulgatoren mit einem niedrigen HLB-Wert zur Stabilisierung inverser Miniemulsionen benötigt.

Die erste Beschreibung von Polymerisationen in inversen Miniemulsionen stammt von LANDFESTER et al.<sup>[6]</sup>, die ein Auszug der Dissertation von WILLERT<sup>[7]</sup> ist. Neben nichtwässrigen direkten Systemen, die Formamid oder Glykol als kontinuierliche Phase beinhalten, werden HEMA, Acrylamid und Acrylsäure in inversen Miniemulsionen polymerisiert. Als effektivster Emulgator für letztere Systeme stellt sich das Blockcopolymer Poly(ethylen-*co*-butylen)-*b*-poly(ethylenoxid) (PE/B-EO) heraus. Emulgatoren wie Span 80, AOT (Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat), oder Tenside der Brij-Reihe, die sich bei herkömmlichen inversen Emulsionen bewährt haben, erzeugen nur instabile inverse Miniemulsionen oder müssen in größeren Mengen eingesetzt werden, um eine vergleichbare Stabilisierung zu erzielen.<sup>[7]</sup> Dies jedoch erhöht die Möglichkeit der Mizellbildung, die in inversen Miniemulsionen unerwünscht ist. Die Tröpfchengröße sinkt erwartungsgemäß wie bei direkten Miniemulsionen mit steigender Emulgatorkonzentration. Ebenso wurden keine stabilen inversen Miniemulsionen ohne Lipophob erhalten. Während jedoch direkte Miniemulsionen keine Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der

Hydrophobkonzentration zeigen, konnte eine Größenänderung bei steigender Lipophobkonzentration in inversen Systemen beobachtet werden. Auch wenn während der Behandlung mit Ultraschall die gleichen „*fission and fusion*“-Prozesse gelten wie bei direkten Miniemulsionen, so scheinen sich doch Laplace-Druck und osmotischer Druck unmittelbar danach auszugleichen. Geklärt ist dieses Phänomen noch nicht, man nimmt jedoch an, dass gegenüber direkten Versuchsanordnungen bei inversen Miniemulsionen stabile und keine „kritisch stabilisierten“ Systeme vorliegen.<sup>[49]</sup>

## 2.4 Polymerisationen in Miniemulsionen – Stand der Forschung

Wie bei vielen anderen Polymerisationsarten auch, dient Styrol bei der Erforschung der Prozesse während einer Miniemulsionspolymerisation als Modellmonomer. Eine Sortierung kann im Bezug auf den Fokus der einzelnen Arbeiten gelegt werden. So wurden in früheren Arbeiten zunächst verschiedene Hydrophobe getestet,<sup>[61-63, 66, 97]</sup> spätere Arbeiten betrachteten dann mit gleichbleibenden Zusammensetzungen die Kinetik der Miniemulsionspolymerisation. Die Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten in Miniemulsion ist ebenfalls gut erforscht. Eine strukturierte Übersicht bietet der Review-Artikel von LANDFESTER.<sup>[48]</sup>

Ein Beispiel ist die Polymerisation von Acrylnitril. Da das Polymer PAN unlöslich in seinem Monomer ist, kommt es bei einer herkömmlichen Emulsionspolymerisation zu Problemen bei der Quellung der wachsenden Latexpartikel durch nachströmendes Monomer. In der Miniemulsion wird dieses Problem umgangen, das Monomer ist bereits am Reaktionsort und das Polymer fällt aus. So kann reines, semikristallines PAN erhalten werden.<sup>[98]</sup>

Auch hydrophilere Monomere wie Vinylacetat oder Methylmethacrylat können in direkten Miniemulsionen polymerisiert werden.<sup>[75, 99-101]</sup> Wichtig hierbei ist eine besonders gute Stabilisierung bzw. Verhinderung der

Polymerisation in der kontinuierlichen Phase durch Initiierung mit öllöslichen Initiatoren oder der Zugabe eines Terminierungsagens in der wässrigen Phase. Ein wichtiger Faktor bei der Polymerisation in Miniemulsionen ist die Möglichkeit, auch mit hohen Feststoffgehalten zu arbeiten, um auch im industriellen Maßstab eine brauchbare Methode darzustellen. Eine Möglichkeit ist die Stabilisierung durch ein Emulgatormischung eines Disulfonats (Dowfax 2A1) und eines Fettalkoholgemisches (Disponil A3065), die zu stabilen Miniemulsionen mit einem 50 %-igen Feststoffgehalt führen und Partikelgrößen zwischen 200 und 700 nm erzeugen.<sup>[102]</sup> Eine Zwei-Stufen-Strategie, bei der zu einer bereits konzentrierten Saat-Miniemulsion weiteres Monomer hinzugegeben wird, führt zu Feststoffgehalten von bis zu 70 %.<sup>[103]</sup> Die Partikel können ein Hybridmaterial aus Siloxan und MMA/BuA sein<sup>[104]</sup> oder ein Blend aus Styrol und BMA.<sup>[103]</sup>

Das letzte Beispiel zeigt, dass die Miniemulsionspolymerisation auch für Copolymerisationen sehr geeignet ist, sowohl von Monomeren als auch zur Synthese von anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Bei der Reaktion von zwei Monomeren beeinflusst die Löslichkeit der Monomere in der kontinuierlichen Phase neben der Reaktivität am stärksten das Copolymerisationsverhalten. Neben den bereits erwähnten Copolymerisationen von Styrol<sup>[60, 61]</sup> und Methylmethacrylat<sup>[62]</sup> mit sehr hydrophoben Comonomeren, die zur Stabilisierung dienen, beschäftigt sich eine große Anzahl an Publikationen mit der Copolymerisation von verbreiteten Monomeren wie Styrol, MMA, BuA oder VAc. Eine frühe Studie zum Einfluss des Stofftransports durch die kontinuierliche Phase und Stoffaustausch durch Kollision auf die Polymerisation von Styrol mit MMA stammt von ASUA et al.<sup>[105]</sup> Die experimentellen Ergebnisse und Simulationen stimmen gut überein unter der Annahme, dass neben der Wasserlöslichkeit ein niedriger Energieeintrag, z.B. durch Rühren, erheblich den Anteil der Monomerdiffusion erhöhen. Im Arbeitskreis von DUBÉ wurde bei der Copolymerisation von BuA

mit VAc,<sup>[106]</sup> BuA mit MMA und MMA mit VAc<sup>[107]</sup> in-line ATR-FTIR-Spektroskopie genutzt, um die Zusammensetzung des Copolymers bzw. das Auftreten von Homopolymeren zu untersuchen. Im Fall von BuA/VAc zeigen sich keine Unterschiede im Spektrum der Copolymere, unabhängig davon, ob die Monomere zusammen oder separat voneinander präpariert worden sind. Dies legt nahe, dass das vergleichsweise wasserlösliche VAc in letzterem Fall trotz Hydrophob durch die kontinuierliche Phase diffundiert und mit dem BuA copolymerisiert. Bei den hydrophoberen Monomeren Styrol und BMA wird unter diesen Bedingungen wie schon erwähnt etwas Homopolymer erzeugt.<sup>[81]</sup>

Beispiele für die vergleichende Untersuchung der unterschiedlichen Kinetik bei Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation sind die Arbeiten von WANG et al.<sup>[108]</sup> für Acrylat-Polyurethan-Hybride und LI et al.<sup>[109]</sup> für Styrol-Butadien-Copolymere. Hierbei war festzustellen, dass durch die vornehmliche Tröpfchennukleierung bei der Miniemulsion und der mizellaren und homogenen Nukleierung bei der herkömmlichen Emulsion deutliche Unterschiede im Umsatz-Zeit-Verhalten, Partikelwachstum, Einfluss des Emulgators<sup>[109]</sup> und makroskopischen Eigenschaften der Polymere<sup>[108]</sup> auftreten.

WU et al. verglichen ebenfalls Miniemulsion- mit Makroemulsionspolymerisation. Es wurden Monomere mit sehr großen Unterschieden bezüglich der Wasserlöslichkeit und der Reaktivität untersucht: Vinylacetat wurde jeweils mit Butylacrylat, Dioktylmaleat, *N*-Methylolacrylamid<sup>[99]</sup> oder Vinylversat<sup>[100]</sup> copolymerisiert. Ebenfalls wurde der Einfluss nicht-kontinuierlicher und halbkontinuierlicher Reaktionsführung untersucht. Die Copolymere der Miniemulsion folgen mehr der für Lösungspolymerisationen erwarteten Zusammensetzungen als der der Emulsionspolymerisation. Dort kann ein „*composition shift*“, eine Veränderung der Copolymerzusammensetzung, auftreten, der umso deutlicher wird, je unlöslicher ein Comonomer im Wasser ist.

Die unterschiedlichen Löslichkeiten zweier Monomere werden zur Herstellung amphiphiler Copolymere genutzt. WILLERT et al. lösten Acrylamid in der wässrigen Phase und MMA bzw. Styrol in der organischen Phase.<sup>[77]</sup> Der Umsatz, die Struktur der Partikel und der Anteil an sich bildendem Homopolymer hing dabei von dem Ort der Initiierung (kontinuierliche Phase, Tröpfchen oder Grenzfläche) ab und davon, welche Phase dispergiert vorliegt.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation kann ebenfalls von Masse- und Lösungsmittelpolymerisation auf dispergierte Systeme wie die Miniemulsion übertragen werden. Die Arbeit mit den drei verbreitetsten Techniken – „*Nitroxide-mediated Radical Polymerization*“ (NMRP), „*Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization*“ (RAFT) und „*Atom-Transfer Radical Polymerization*“ (ATRP) – sollen kurz vorgestellt werden.

Bei der N-Oxyl kontrollierten Reaktionen wurden mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-Oxyl) und seinen Derivaten vornehmlich Styrol oder Styrol mit Butylacrylat (co)polymerisiert. Weiterhin wurden ausführlich Homo- und Copolymerisationen dieser beiden Monomere mit azyklischen N-Oxylen der zweiten Generation wie SG1 (*N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)Nitroxid*) untersucht. Unter den Bedingungen einer N-Oxyl kontrollierten Reaktion ist es schwierig, eine ab initio (Makro)Emulsionspolymerisation zu erhalten. Die Nukleierung ist sehr komplex und es kommt zu einem hohen Anteil an Tröpfchennukleierung.<sup>[110]</sup> Dies bewegte viele Arbeitsgruppen, mit der Miniemulsion zu arbeiten, um die Schwierigkeiten der Transportphänomene von vornherein auszuschließen.

Die Initiierung mit dem Radikalstarter über das N-Oxyl kann sowohl in der wässrigen Phase<sup>[111-114]</sup> als auch in der Monomerphase<sup>[112, 113, 115]</sup> ausgeführt werden. Das System TEMPO/BPO polymerisiert Styrol bei 125 °C,<sup>[115]</sup> und macht daher Reaktionen unter Druck nötig, um ein Verdampfen des Wassers zu verhindern. Beim System SG1/AIBN und 90 °C Reaktionstemperatur<sup>[112]</sup> ist



dies zwar nicht nötig, jedoch ist die Reaktion zu langsam und unvollständig, da sich stabile N-Oxyl-Radikale bilden, die nicht weiter reagieren. Insgesamt ist im Vergleich zur Massepolymerisation kein Vorteil festzustellen. Bei der Initiierung in Wasser sind die Reaktionen schneller, jedoch verteilte sich das TEMPO in den beiden Phasen, wird somit ineffizient und die Reaktion lief zu unkontrolliert ab.<sup>[111, 113]</sup> SG1 lieferte mit einem Redoxinitiator in der wässrigen Phase gute Ergebnisse bezüglich Kontrolle und Polymerisationsgeschwindigkeit.<sup>[112, 114]</sup>

Eine Verbesserung der Reaktion im Bezug auf kolloidale Eigenschaften der Latex, Polymerisationsrate, Kettenlänge und Anzahl von lebenden Ketten am Ende der Polymerisation erhoffte man sich durch den Einsatz von Alkoxyaminen. Besonders durch den Einsatz von SG1-Alkoxyaminen wie den öllöslichen MONAMS mit einem 1-(Methoxycarbonyl)-1-ethyl-Rest<sup>[116, 117]</sup> und dem korrespondierenden Dialkoxyamin DIAMS.<sup>[117]</sup> Gute Ergebnisse wurden bezüglich der Kontrolle zu Beginn der Reaktion erzielt. Eine sehr neue Entwicklung ist das wasserlösliche SG1-Alkoxyamin MAMA mit einem 2-Carboxyl-2-isopropyl-Rest, mit dem die Partikelgröße und -verteilung verkleinert werden konnte.<sup>[117]</sup>

Wie auch bei der NMRP sollte bei der RAFT-Polymerisation der Miniemulsionsprozess die Reaktion verbessern, da der Schritt der Diffusion des RAFT-Reagenz eliminiert worden ist. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Stabilisierung der Miniemulsion ein wichtiger Aspekt war, da ionische Emulgatoren versagten und nur mit nicht-ionischen Stabilisatoren wie Brij 98 eine Polymerisation möglich war.<sup>[118]</sup> Somit konnten verschiedenste Monomere kontrolliert polymerisiert und der lebende Charakter der Polymerketten durch Kettenverlängerung/Synthese von Blockcopolymeren gezeigt werden. Neben vielen Beschreibungen zur Synthese verschiedenster Blockcopolymere in Miniemulsion sollen besonders die Arbeiten von RUSSUM et al. und SMULDERS et al. erwähnt werden, die sich mit der kontinuierlichen Reaktionsführung von

RAFT-Miniemulsionen in Rohr-,<sup>[119]</sup> kontinuierlichen Rührreaktoren und Kaskaden<sup>[120, 121]</sup> beschäftigten. Den generellen Einfluss des RAFT-Reagenz untersuchten LANSALOT et al.,<sup>[122]</sup> während LEE et al. ein RAFT-Reagenz mit einer Carboxylgruppe nutzten, um Styrolpartikel zu funktionalisieren.<sup>[123]</sup>

Die Arbeitsgruppe um MATYJASZEWSKI erforscht ausführlich ATRP-Reaktionen in Miniemulsionen. Eine gute Übersicht über die gesamte Arbeit bietet die Homepage der Gruppe.<sup>[124]</sup> Die erste Polymerisation mit ATRP in Miniemulsion gelang mit Butylmethacrylat und vergleichsweise viel (13,5 Gew.-% bezogen auf das Monomer) nicht-ionischem Emulgator.<sup>[125]</sup> Auch Copolymerisationen zur Synthese von statistischen und Blockcopolymeren (in einem Zwei-Schritt-Verfahren mit einem Makroinitiator) mit Styrol konnten durchgeführt werden.<sup>[126]</sup> Neben der normalen ATRP-Initiierung mit  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplexen wurden Weiterentwicklungen der Startreaktion für die Miniemulsion anwendbar gemacht. So ist die Reverse ATRP-Initiierung mit  $\text{Cu}^{\text{II}}$  eine Vereinfachung, da  $\text{Cu}^{\text{II}}$  stabiler gegenüber Sauerstoff ist, der während der Homogenisierung in das System eingetragen wird.<sup>[127]</sup> Wichtig ist ein Ligand mit schlechter Wasserlöslichkeit wie 4,4'-Di(5-nonyl)-4,4'-bipyridin, um die Kupferionen in der Monomerphase zu halten, und somit eine kontrollierte Polymerisation zu garantieren. Eine simultane Anwendung von normaler und Reverse ATRP verbessert die Reaktion bezüglich der Synthese komplexerer Polymerstrukturen und gezielter Molmassen.<sup>[128]</sup> Die Generierung der Aktivator durch Elektronentransfer (AGET) in Miniemulsionen stellt eine mögliche kommerzielle Nutzung dar.<sup>[129]</sup> Der Vorteil liegt in der einfachen Mischung aller oxidativ stabilen Komponenten vor der Homogenisierung. Dann erst wird das Reduzierungsmittel wie Ascorbinsäure hinzugefügt, um  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in das  $\text{Cu}^{\text{I}}$  für den Übergangsmetallkomplex zu reduzieren. Weiterhin kann durch das Reduzierungsmittel freier Sauerstoff abgefangen werden. Das AGET ATRP-Verfahren wurde für die Anwendung in inversen Miniemulsionen

erweitert.<sup>[130]</sup> Die Reaktionen hydrophiler Monomere und Reaktionen in inverser Miniemulsion werden in Abschnitt 2.5 behandelt.

Die erste Beschreibung von Polymerisationen in inversen Miniemulsionen fand wie schon erwähnt durch LANDFESTER et al. für die Reaktionen von Acrylsäure, Hydroxyethylmethacrylat und Acrylamid statt.<sup>[6]</sup> Amphiphile AAm/MMA- und AAm/Sty-Copolymere wurden sowohl in direkter als auch inverser Miniemulsion erzeugt, wobei das Acrylamid in der wässrigen Phase und das MMA bzw. Styrol mal in der kontinuierlichen, mal in der dispergierten Phase vorlagen.<sup>[77]</sup> Durch die große Oberfläche der dispergierten Phase war eine Copolymerisation möglich. Die Initiierung fand in beiden Fällen sowohl in der kontinuierlichen, als auch in der dispergierten Phase und mit einem grenzflächenaktiven Initiator statt. Mit der inversen Miniemulsion wurden die besten Ergebnisse erzielt. Es lagen stabile Latices vor, während die direkten Miniemulsionen meist gelierten. PAAm-*co*-PMMA konnte mit dem öllöslichen Initiator in inverser Miniemulsion am besten synthetisiert werden, indem MMA zu Oligomeren in der kontinuierlichen Phase reagierte, die dann auf dem AAm-Tröpfchen ausfielen und dort weiterreagierten. Eine bessere Verteilung der Monomere im Polymer erzeugt die Initiierung an der Grenzfläche bei PAAm-*co*-PS. Bei beiden Methoden ist jeweils der geringste Homopolymeranteil zu verzeichnen. Ebenfalls ein unmittelbarer Vergleich zwischen direkter und inverser Miniemulsion ist die Synthese von Polyanilin in beiden Systemen.<sup>[131]</sup> CAPEK untersuchte die Polymerisation des Modellmonomers Acrylamid in inverser Miniemulsion,<sup>[94]</sup> sowie dessen Terpolymerisation mit MAA und N, N'-Methylenbis(acrylamid).<sup>[132]</sup> Zur Stabilisierung wurde jedoch eine große Menge des für inverse Emulsionen eher ungeeigneten Tween 85 genutzt, die über der CMC liegt, sodass eher von einer Mikroemulsion gesprochen werden muss. Es konnte gezeigt werden, dass die schnellen Reaktionen bezüglich der Kinetik dem Verlauf einer Massepolymerisation ähneln und nicht der Smith-

Ewart-Theorie folgen. Dies unterstützt das Bild der „Nanoreaktoren“, in denen die Reaktion ohne Monomerdiffusion aus einem Reservoir erfolgt. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem frühen Maximum wurden im Bezug auf homogene Nukleierung des etwas in Cyclohexan löslichen AAm, Abnahme des Monomers im Tropfen, den Geleffekt und mögliche mizellare Nukleierung aufgrund der hohen Tensidkonzentration diskutiert. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration erzeugte allerdings eine größere Anzahl an Partikel und einen kleineren Partikeldurchmesser.<sup>[94]</sup> Dies ist konträr zu direkten Systemen, bei denen eine höhere Tensidkonzentration nur zu einer Erhöhung der Anzahl an Aggregaten führt, da sich oberhalb der CMC Mizellen bilden. WANG et al.<sup>[133]</sup> zeigten für die Polymerisation von 2-Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), dass die Kettenlänge des polymeren Tensids (PGMA-*g*-PMMA) und die Dichte und Länge der Seitenketten stark die Stabilisierung der Monomertröpfchen und somit den Ort der Nukleierung beeinflussen.

Kontrolliert radikalische Polymerisation wie RAFT und ATRP können ebenfalls in inversen Miniemulsionen stattfinden. Durch diese Reaktionen kann das Makromolekül in seiner Struktur und Kettenlänge besonders gut beeinflusst werden, was es für empfindliche biomedizinische Anwendungen geeignet macht. QI et al. stehen mit der RAFT-Polymerisation von Acrylamid in inverser Miniemulsion noch am Beginn der Forschung.<sup>[134]</sup> Die Arbeitsgruppe um MATYJASZEWSKI begann mit der ATRP-Polymerisation von Oligoethylenglykol-monomethylethermethacrylat (OEOMA)<sup>[130]</sup>, wobei die so entstandenen Polymere den durch radikalische Polymerisation hergestellten bezüglich engerer Molmassenverteilung, kolloidaler Stabilität und besserer Quellungsgrade überlegen sind. Die Copolymerisation von OEOMA mit verschiedenen OEO-Kettenlängen oder PEO-PHEMA Blockcopolymeren gelang mit AGET ATRP.<sup>[135, 136]</sup> Die Anwendung der so erzeugten Nanogelee für biomedizinische Bereiche als Transporter für Medikamente im Bezug auf

Abbaubarkeit, Freisetzung des Medikaments und Biokonjugation wurde ebenfalls getestet.<sup>[137-139]</sup>

Die Arbeitsgruppe um LANDFESTER beschäftigt sich mit der Anwendung anderer Polymerisationsarten als der herkömmlichen radikalischen in inverser Miniemulsion. So konnten BLAGODATSKIKH et al. eine Redoxinitiiierung an der Grenzfläche stattfinden lassen, indem Cer-Ionen als Oxidationsagenz in die wässrige Acrylamidphase gemischt wurden.<sup>[140]</sup> Das Reduktionsagenz bildete neben der Stabilisierung der Emulgator Span 60, womit eine Radikalbildung in der Grenzfläche garantiert wurde. Eine weitere Grenzflächenreaktion bildet die Polyaddition von Diolen, Diaminen, gelöst in der wässrigen, dispergierten Phase und einem öllöslichen Diisocyanat wie Tolylen-2,4-diisocyanat. In die wässrige Phase wurde ebenfalls die zu verkapselnde Substanz gemischt. Dies konnten Monomere, die später zur Polymerisation gebracht wurden, sein<sup>[141]</sup>, Silbersalze, die nach der Verkapselung zu Silbernanopartikeln reduziert werden,<sup>[141]</sup> oder Kontrastmaterialien für MRT-Untersuchungen.<sup>[142]</sup> Das Diisocyanat wurde nach der Homogenisierung in die kontinuierliche Phase gegeben und die Polyaddition fand an der Grenzfläche statt. Mit der so entstandenen wasserresistenten Hülle konnten die Kapseln in Wasser dispergiert werden, was besonders für verkapselte bioaktive Substanzen und ihre Anwendung *in vivo* von Bedeutung ist.<sup>[142]</sup> Eine kontrollierte Fällung von Polymer (PMMA, PMA oder Poly( $\epsilon$ -Caprolactam)) aus der kontinuierlichen Phase auf das mit Tensid stabilisierte Nanotröpfchen, bestehend aus dem Antiseptikum Chlorhexidindigluconat, ist eine physikalisch-chemische Variante der Verkapselung.<sup>[143]</sup> Dabei besteht die kontinuierliche Phase aus einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan, in dem das Polymer löslich ist. Durch die langsame Abdampfung des Dichlormethans bei 50 °C kommt es zur Ausfällung des Polymers.

Die Einbettung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Nanopartikel erfolgte bei XU et al. in mit N, N'-Methylenbisacrylamid vernetztem Acrylamid<sup>[144]</sup> oder durch einen Sol-Gel-

Prozess in einem anorganischen Komposit mit  $\text{SiO}_2$ .<sup>[145]</sup> In beiden Fällen handelt es sich um ein Hybridmaterial und nicht um eine Verkapselung mit einer klar abgegrenzten Hülle und einem Kern. Durch Polyaddition an der Grenzfläche stellten TAIRA et al. amphotere Polymere aus Ethylglykoldiglycidylether (EGDGE) (in der wässrigen dispergierten Phase) und L-Lysin (Zugabe über kontinuierliche Phase) her.<sup>[146]</sup> Die Ladung der Amin- und Carbonsäuregruppen hängt vom pH-Wert ab, womit die Anbindung an DNA und die Freisetzung gesteuert werden kann.

## 2.5 Weitere Arbeiten mit den in dieser Arbeit verwendeten Monomeren

Die Polymerisation von 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure wurde in der Arbeitsgruppe von KURENKOV ausführlich untersucht. Für die Homopolymerisation in Lösung wurde der Einfluss der Gegenkationen für APSA beobachtet. So konnte gezeigt werden, dass sowohl die Erzeugung von Li-, Na- und K-Salzen des APSA durch die Zugabe der jeweiligen Hydroxide, als auch die Polymerisation in KCl-, NaCl- oder LiCO<sub>3</sub>-Lösungen die Polymerisationsgeschwindigkeit stark beeinflusst.<sup>[147, 148]</sup> Die Anwesenheit von Gegenkationen (andere als reine Protonen) bewirkt einen starken Anstieg der Polymerisationsrate. Eine zusätzliche Abstufung kann zwischen den einzelnen Kationen gemacht werden: Mit sinkendem Ionenradius des hydratisierten Kations steigt die Polymerisationsrate, H-APSA < Li-APSA < Na-APSA < K-APSA. Neben der Art des Kations erhöht auch eine steigende Konzentration der Ionen in der Reaktionslösung die Reaktivität von APSA. Der Grund für diese Abhängigkeit von den Gegenionen wird durch die unterschiedliche Dissoziierung der Salze begründet. Das Kaliumsalz lässt sich am schlechtesten dissoziieren, wodurch weniger gleichgeladene Monomere sich abstoßen können, was die Reaktion verlangsamen würde.<sup>[147]</sup>

Die beschriebenen Beobachtungen konnten KURENKOV et al. auch bei der Polymerisation verschiedener APSA-Salze in inverser Emulsion machen.<sup>[149]</sup> Daher werden diese Ergebnisse auch für die in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen von APSA in inversen Miniemulsionen Beachtung finden.

Die Copolymerisation von Na-APSA mit Acrylamid über eine Redoxinitiierung wurde ebenfalls in Bezug auf Polymerisationsraten, Copolymerzusammensetzung und Molmassen (bzw. intrinsische Viskositäten der Polymerlösungen) untersucht.<sup>[150, 151]</sup> Dabei variierten sowohl die Monomerzusammensetzung- und Konzentration, als auch die Emulgator- und Initiatorkonzentration.

Die basischen Monomere 1-VIm, DAMA und 4-VP wurden in unserem Arbeitskreis zur Pfropfung auf ETFE- und FEP-Folien verwendet.<sup>[152, 153]</sup> Die so erhaltenen Folien wurden mit verschiedenen Säuren dotiert. Ziel war die Synthese von Membranen für PEM-Brennstoffzellen.

Die Copolymerisation von APSA mit den basischen Monomeren 1-VIm, DAMA und 4-VP wurde in unserem Arbeitskreis auch in Lösung durchgeführt. Schmidt et al.<sup>[154]</sup> untersuchen das Copolymerisationsverhalten, einschließlich der Ermittlung von Copolymerisationsparametern, dieser drei Systeme in Ethanol. Schöffner et al.<sup>[155]</sup> betrachten die Copolymerisationen von APSA und 1-VIm ebenfalls für variierende Monomerzusammensetzungen. Der pH-Wert wird jedoch mit Säure- und Basezugabe kontrolliert und dieser Einfluss genauer betrachtet. Desweiteren wurden Versuche zur Synthese von Ionic Liquids – Monomeren und den korrespondierenden Polymeren unternommen.<sup>[156]</sup> Ergebnisse Copolymerisationen der letzten Beiträge werden mit denen dieser Arbeit in Kapitel 4 „Ergebnisse und Diskussionen“ verglichen.

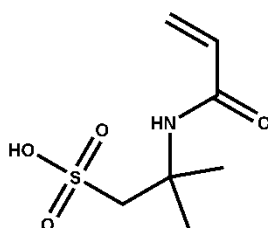


## 3 Experimentelle Durchführung

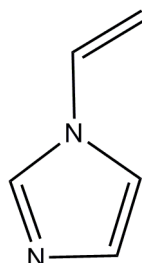
### 3.1 Verwendete Chemikalien

#### Monomere

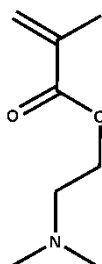
**2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (APSA)** CAS-Nr. [15214-89-8], M 207,25 g·mol<sup>-1</sup>, Quelle: Aldrich



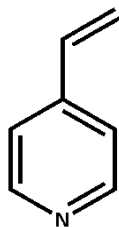
**1-Vinylimidazol (1-VIm)** CAS-Nr. [1072-63-5], M 94,12 g·mol<sup>-1</sup>, d<sup>20</sup> 1,04 g·cm<sup>-3</sup>, Quelle: Fluka, Reinigung durch Vakuumdestillation



**2-Dimethylaminoethyl-methacrylat (DAMA)** CAS-Nr. [2867-47-2], M 157,22 g·mol<sup>-1</sup>, d<sup>20</sup> 0,933 g·cm<sup>-3</sup>, Quelle: Aldrich, Reinigung durch Säulen über Inhibitorentferner



**4-Vinylpyridin (4-VP)** CAS-Nr. [100-43-6],  $M$  105,14 g·mol<sup>-1</sup>,  
 $d^{20}$  0,975 g·cm<sup>-3</sup>, Quelle: Aldrich, Reinigung durch  
 Vakuumdestillation



### Emulgatoren

**Addconate WO** Polyisobutylen succinsäureanhydrid,  
 $M_n \sim 2300$  g·mol<sup>-1</sup>, Quelle: Lubrizol Co.

**Lubrizol U** Polyisobutylen succinimidpentamin,  
 $M_n$ : 950-2500 g·mol<sup>-1</sup>, Quelle: Lubrizol Co.

**Span 80** Sorbitanmonooleat, CAS-Nr. [1338-43-8],  
 $M \sim 426$  g·mol<sup>-1</sup>,  $d^{20}$  1 g·cm<sup>-3</sup>, HLB 4, Quelle:  
 Merck

**Brij 76** Polyethylenglykol-octadecylether, CAS-Nr. [9005-  
 00-9],  $M \sim 710$  g·mol<sup>-1</sup>, HLB 12,4, Quelle: Fluka

**Pluronic PE 3100, 6100,** PEO-*b*-PPO-*b*-PEO PEO-Gehalt: 10 %, Quelle:  
**10100** BASF SE

**3100**  $M_n \sim 1000$  g·mol<sup>-1</sup>

**6100**  $M_n \sim 2000$  g·mol<sup>-1</sup>

**10100**  $M_n \sim 3500$  g·mol<sup>-1</sup>

**Polyethylenglykol-distearat** CAS-Nr. [9005-08-7],  $M_n \sim 930 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Quelle: Aldrich

### Lösungs- und Fällungsmittel

**Cyclohexan** CAS-Nr. [110-82-7],  $M 84,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $d^{20} 0,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , Quelle: Riedel-de Haën

**Toluol** CAS-Nr. [108-88-3],  $M 92,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $d^{20} 0,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

**Aceton** CAS-Nr. [67-64-1],  $M 58,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $d^{20} 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

**Methanol** CAS-Nr. [67-56-1],  $M 32,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $d^{20} 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

### Initiatoren

**Ammoniumperoxodisulfat** CAS-Nr. [7727-54-0],  $M 228,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Quelle: Fluka

**$\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitril** CAS-Nr. [78-67-1],  $M 164,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Quelle: Merck, Reinigung durch Umkristallisation in Diethylether und Methanol mit anschließender Trocknung bei RT.

### Sonstige Chemikalien

**Imidazol** CAS-Nr. [288-32-4],  $M 68,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Quelle: Merck

<b>Salzsäure (HCl)</b>	CAS-Nr. [7647-01-0], M 36,46 g·mol <sup>-1</sup> (HCl), d20 (32 %-ige Lösung) 1,16 g·cm <sup>-3</sup> , Quelle: Riedel-de Haën
<b>Natriumhydroxid (NaOH)</b>	CAS-Nr. [1310-73-2], M 40,00 g·mol <sup>-1</sup> , Quelle: Riedel-de Haën
<b>Natriumchlorid</b>	CAS-Nr. [7647-14-5], M 58,44 g·mol <sup>-1</sup> , Quelle: Riedel-de Haën
<b>Kaliumchlorid</b>	CAS-Nr. [7447-40-7], M 74,55 g·mol <sup>-1</sup> , Quelle: Merck
<b>Hydrochinon</b>	CAS-Nr. [123-31-9], M 110,11 g·mol <sup>-1</sup> , Quelle: VEB Laborchemie Apolda
<b>Inhibitorentferner</b>	CAS-Nr. [9003-70-7], M 312,4 g·mol <sup>-1</sup> , Quelle: Aldrich

### 3.2 Durchführung der Polymerisationen

Die folgenden Mengenangaben gelten für die Modellprozedur, die in den meisten Versuchen angewendet wird. Abweichungen werden in Kapitel 4 angegeben.

Die Monomerkonzentration in der wässrigen Phase betrug 6,67 mol·L<sup>-1</sup> und das Verhältnis der Monomere variierte zwischen 100/0 und 0/100 APSA/basisches Monomer. APSA wurde in 4,5 g destilliertem Wasser gelöst. Das basische Monomer wurde unter Eiskühlung tropfenweise hinzugefügt. Zur Einstellung des pH Werts wurde ein Teil des Wassers durch 10 M Natronlauge oder etwa 20 %-ige HCl-Lösung ersetzt, um die Lösungsmittelmenge konstant zu halten. Ein spezielles Lipophob wurde nicht für jeden Versuch hinzugefügt. NaOH und HCl sind bereits sehr lipophob und weitere Polymerisationen wurden zur besseren Vergleichbarkeit nicht mit einem zusätzlichen Lipophob versehen. Zudem zeigten Tests mit NaCl als Lipophob für das System

APSA/1-VIm, dass sich der Gehalt an 1-VIm in der kontinuierlichen Phase und die kolloidale Stabilität kaum beeinflusst.

Die kontinuierliche Phase bestand aus 90 g Cyclohexan und 0,3 g Emulgator, in den meisten Fällen Addconate WO. Die beiden Phasen wurden gemischt und 30 Minuten im Reaktor unter Rühren und Stickstoffspülung voremulgiert. Das Gemisch wurde zwei Minuten mit Ultraschall behandelt, um die für eine Miniemulsion nötige Tröpfchengröße zu erhalten. Dies geschah unter Eiskühlung, um eine Temperaturerhöhung durch den hohen Energieeintrag so gering wie möglich zu halten. Als Ultraschallsonotrode diente eine Sonics Vibracell, die bei 90 %-iger Intensität arbeitete. Es wurde eine Probe der inversen Miniemulsion genommen, um die Partikelgrößen vor mit denen nach der Reaktion vergleichen zu können. Die inverse Miniemulsion wurde in einen doppelwandigen Glasreaktor gegeben und auf 60 °C aufgeheizt. Dann wurde

0,2 g AIBN hinzugegeben. Wurde APS als Initiator verwendet, so wurde es schon während der Präparation der Phasen in der wässrigen Monomerphase gelöst. Die Reaktionsdauer betrug meist 120 Minuten, während der gesamten Reaktion wurde die inverse Miniemulsion mit Stickstoff gespült. Proben wurden meist nach 1, 3, 7, 15, 30, 60 und 120 Minuten entnommen. Bei der Reaktion mit APS wurde zusätzlich eine Probe zum Zeitpunkt 0 Minuten genommen, um einen möglichen Umsatz durch Erwärmung bei der Ultraschallbehandlung und Aufheizen zu ermitteln. Die Emulsion wurde in einem Überschuss an Aceton ausgefällt, abgesaugt, mehrmals mit Aceton gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 Instrumentelle Analytik

##### Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in einem Biorad FTS 7000 Spektrometer. Die Proben wurden als Pulver im Modus photoakustischen Fouriertransformation vermessen (FTIR-PAS). In einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  wurde die Probe in einer mit Helium gefüllten Messzelle der Firma MTEC untersucht. Als Referenzprobe für das Hintergrundspektrum diente pulverförmiges Graphit. Die Gerätesteuerung und Auswertung erfolgte über die Biorad WIN-IR Pro 3.1 Software.

##### Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen wurden unter Nutzung der Photon Kreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS) in dem Gerät Nanophox der Firma Sympatec durchgeführt. Die Proben wurden so wenig wie möglich mit Cyclohexan verdünnt und teils unverdünnt gemessen, um Diffusion und damit Größenänderungen der Tröpfchen zu vermeiden.

Die Gerätesteuerung und Auswertung erfolgte über die mitgelieferte Windox 5.2.2.0 Software.

##### Thermogravimetrie

Für die TGA-Messungen wurde das Gerät TGA 850 von Mettler Toledo genutzt. Die Proben zersetzten sich unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 20  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

##### Elementaranalyse

Die Zusammensetzung der Polymere wurde über die Elementaranalyse von Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff bestimmt. Hier diente Sulfanilsäure zur Kalibrierung. Bei einigen Proben wurde zusätzlich der

Sauerstoffgehalt bestimmt, mit Benzoesäure als Kalibriersubstanz. Es wurde das Gerät Elementar Vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH genutzt.

#### Viskosimetrie

Messungen zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität wurden in einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter V-Ubb 1 der Firma Schott durchgeführt. Die Proben wurden in 1,5 M NaCl-Lösung gelöst und bei 25 °C vermessen. Die Verdünnungsreihe wurde so angelegt, dass die relative Viskosität der Polymerlösung während der Messungen zwischen 1,5 und 2,4 lag. Jede Verdünnungsstufe wurde dreimal vermessen um einen Mittelwert zu bestimmen.

#### Wässrige Gelpermeationschromatographie

Molmassen ausgesuchter Polymere wurden mittels wässriger GPC bestimmt. Das System bestand aus einer Merck HITACHI L6000A Pumpe, zwei Säulen mit der Bezeichnung 1 PL-aquagel-OH Guard und 2 PL aquagel-OH und einer Detektiereinheit mit Lichtstreuung (DAWN DSP der Firma Wyatt) und differentiellem Refraktometer (RI-101 der Firma Shodex). Das Lösungs- und Laufmittel war entgastes Wasser mit 0,02 % Natriumazid. Die Flussrate betrug  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Jede Probe wurde dreifach vermessen.

#### Gaschromatographie

Eine gleichmolare Mischung von APSA und dem jeweiligen basischen Monomer wurde in Wasser bzw. NaOH gelöst oder das basische Monomer allein wurde in Wasser oder HCl gelöst. Es wurde Cyclohexan hinzugegeben. Die benutzten Mengen waren etwa um das Fünffache kleiner als die der Polymerisationen. Nach einer Ultraschallbehandlung von 10 Sekunden wurde die Emulsion über Nacht stehen gelassen und anschließend zentrifugiert, um sie

zu entmischen. Die Cyclohexanphase wurde abgetrennt und zur Analyse in den Gaschromatograph Varian GC 3900 eingespritzt. Das Heizintervall für eine Messung dauerte 17 Minuten und reichte von 40 bis 140 °C. Eine Kalibrierkurve wurde zur Bestimmung des Monomergehalts der Cyclohexanphase aufgenommen.

### Rasterkraftmikroskopie

Die Proben wurden je nach Löslichkeit in destilliertem Wasser gelöst oder suspendiert und anschließend auf ein 1 cm x 1 cm großes Glasplättchen getropft und bei Raumtemperatur getrocknet. Die AFM-Aufnahmen wurden im intermittierenden Modus (*tapping mode*) unter Luft und bei Raumtemperatur mit einem multimodalen Rasterkraftmikroskop mit Nanoscope IIIa controller der Firma Veeco/Digital Instruments durchgeführt.

### Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Messungen wurden mit dem Elektronenmikroskop JEM-2100 der Firma JEOL Ltd. erstellt. Die Proben wurden dazu auf einen Feststoffgehalt von etwa 0,03 Gew.-% verdünnt, auf ein mit Kohlefilm beschichtetes Kupfernetzchen (400-mesh) getropft und bei Raumtemperatur getrocknet. Für die Aufnahmen wurde eine Spannung zwischen 80 und 100 kV angelegt.

### Grenzflächenspannung

Zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) des Emulgators Addconate WO in einem inversen System wurden tensiometrische Messungen mit einem Gerät von Dataphysics 9CAT 21 mit SCAT Software vorgenommen. Es wurde die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und mit Addconate WO versetztem Cyclohexan mit der Ringmethode ermittelt. Die reine Oberflächenspannung zwischen Luft und Cyclohexan war zu gering, um



einen starken Abfall von  $\sigma$  mit Zunahme der Addconate WO-Konzentration zu beobachten.

### 3.3.2 Potentiometrische und konduktometrische Titration der Polymere

50 mg Polymer wurden in 50 ml 1mM KCl-Lösung gelöst und der pH Wert mit wenigen Tropfen 10 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert etwas oberhalb von 12 eingestellt. Teilweise lösten sich die Polymere erst vollständig bei der Zugabe von NaOH. Sowohl die Sulfongruppe des APSA, als auch der Stickstoff der basischen Monomer 1-VIm, DAMA und 4-VP lagen deprotoniert vor. Die Polymerlösung wurde mit 0,1 M HCl-Lösung titriert. Eine Vergleichstitration mit reiner KCl-Lösung wurde ebenfalls angefertigt. Nach jeder Säurezugabe wurde die Einstellung eines konstanten pH-Werts und einer konstanten Leitfähigkeit abgewartet. Der pH-Wert wurde mit einem WTW pH 521 pH-Meter gemessen, die Leitfähigkeit mit einem WinLAB Data Line Leitfähigkeitsmessgerät. Zunächst wurde der Überschuss an Natronlauge titriert und die Leitfähigkeit sank stark ab, da die Konzentration an freien Ionen in der Lösung abnimmt. Sobald die Einheiten des jeweiligen basischen Monomers durch Zugabe der Säure protoniert wurden, blieb die Leitfähigkeit konstant bzw. sie stieg nur leicht an, da wenige Protonen nicht mit dem Polymer reagierten, sondern frei in der Lösung verblieben. Waren die basischen Monomereinheiten im Polymer vollständig protoniert, stieg die Leitfähigkeit wieder stark an, da die nun zugegebenen Protonen frei in der Lösung vorlagen. Die Titration wurde bis zu einem pH-Wert knapp unter 3 durchgeführt, so dass die stark sauren Sulfongruppen des APSA nicht protoniert wurden und ein konstanter Auswertungsbereich von pH 3 bis pH 12 gegeben war.

Durch das Plateau in der Leitfähigkeit ließ sich der Bereich der Polymerprotonierung abgrenzen. Somit konnte der Protonierungsgrad über dem pH-Wert ermittelt werden und damit der effektive pKa-Wert des Polymers über dem Protonierungsgrad. Die Berechnungen dieser Größen werden in

Abschnitt 3.4 ausführlich beschrieben. Die Steigung des effektiven pK<sub>a</sub>-Werts während der Protonierung gibt einen qualitativen Aufschluss über die Sequenzen des basischen Monomers in der Polymerkette. Ist es sehr gut verteilt (alternierend oder nahezu alternierend), findet während der Titration keine elektrostatische Behinderung von bereits protonierten Gruppen bei der Anlagerung eines neuen Protons an eine Stickstoffgruppe statt. Der effektive pK<sub>a</sub>-Wert bleibt konstant. Bei der Ausbildung von Monomergruppen wird die Protonierung behindert und der effektive pK<sub>a</sub>-Wert steigt. Diese Art der Auswertung bezieht sich auf Veröffentlichungen zur Polyelektrolyttitration,<sup>[157]</sup> und zur Bestimmung der Verteilung funktionaler Gruppen in Core-Shell-Partikeln<sup>[158]</sup> und P(NIPAM)-Mikrogelen.<sup>[159]</sup>

### 3.3.3 Lösungsversuche von Polymeren

Um einen Einblick in die physikalischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Anziehung und Abstoßung im Polymer zu bekommen, wurden Lösungsversuche in destilliertem Wasser, 1 M NaCl-Lösung und Natronlauge durchgeführt. Die Lösungen bzw. Suspensionen wurden wie für AFM-Messungen beschrieben präpariert. Die AFM-Aufnahmen zeigten, ob bei der Trocknung ein homogener Film oder Aggregate entstanden sind. Letztere wiesen auf eine starke intermolekulare Wechselwirkung und schlechtere Löslichkeit hin.

## 3.4 Berechnung der Auswertungsgrößen

### Umsatz

Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt.

Folgende Formel wurde zur Berechnung des Umsatzes verwendet:

$$Umsatz = \frac{m_P}{m_M} \times \left( \frac{1}{1 + \frac{m_E}{m_M}} \right) \times \frac{m_{total}}{m_S} \quad (Gl. 3-1)$$

Dabei sind

$m_p$ : Masse des Polymers,  $m_M$ : Masse des eingesetzten Monomers,  $m_E$ : Masse des eingesetzten Emulgators,  $m_{\text{total}}$ : Masse der inversen Miniemulsion,  $m_s$ : Masse der entnommenen Probe.

Es war bekannt, dass die Sulfonsäuregruppen Wasser binden.<sup>[160]</sup> Daher wurde über die Elementaranalyse der Polymere der Wasseranteil bestimmt, indem angenommen wurde, das Polymer bestehe aus drei Komponenten: den beiden Monomeren und Wasser. Der Gewichtsanteil des Wassers wurde dann von dem gewogenen Wert subtrahiert.

Diese Methode wurde unkorrekt bei Polymeren, die mit einem großen Gehalt an Emulgator hergestellt werden, da sich dieser wie eine vierte Komponente verhielt, die nicht in die Berechnung mit einbezogen war. Zum Vergleich von Reaktionen mit verschiedenen Emulgatorgehalten wurde eine andere Methode zur Ermittlung des Wassergehalts verwendet. Der APSA-Gehalt wurde über den Schwefelanteil der Probe berechnet, der Gehalt des basischen Monomers ergab sich dann aus der Differenz des gesamten Stickstoffs in der Probe und dem Stickstoff, der vom APSA generiert wurde.

### **Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit**

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wurde aus der linearen Steigung des Umsatzes zu Beginn der Reaktion bestimmt. Im Diagramm war der Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen worden.

### **Copolymerzusammensetzung**

Zur Ermittlung der Copolymerzusammensetzung aus den Daten der Elementaranalyse wurde wie oben erwähnt ein Dreistoffgemisch aus APSA, dem basischen Monomer und Wasser angenommen. Die Berechnung erfolgte über die Bestimmung des kleinsten mittleren quadratischen Fehlers („*minimal mean square error*“) zwischen den experimentell ermittelten Werten und

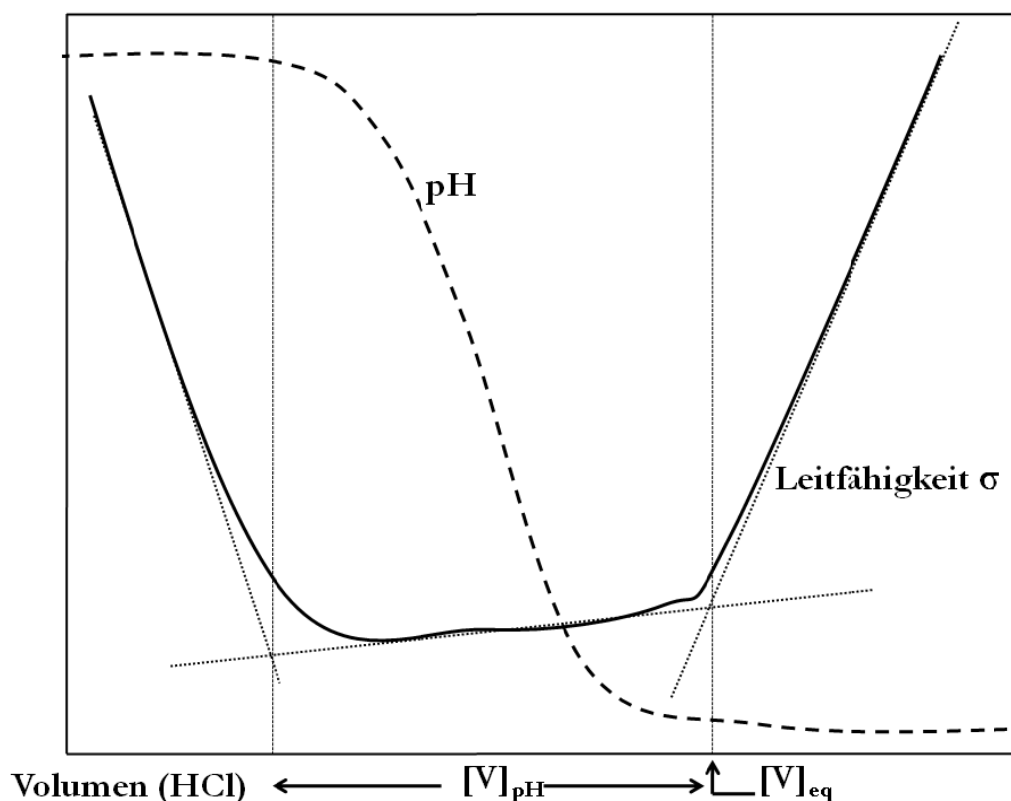
Zusammensetzungen, die durch  $10^5$  stochastische Variationen generiert worden waren.

### Berechnungen zur potentiometrischen und konduktometrischen Titration

Die Titrationskurven wurden im Bereich zwischen pH 3 und pH 12 mit 100 Datenpunkten interpoliert, um eine gleichbleibende Auswertung zu ermöglichen. Die Titrationskurve der KCl-Lösung wurde von der der Polymerlösung subtrahiert. Mit diesen modifizierten Titrationskurven wurde die Rechnung fortgesetzt. Der pH-Bereich, in dem die Protonierung des Polymers stattfand, wurde über den Bereich des Plateaus in der Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Der Grad der Protonierung, hier  $\beta$  genannt, wurde folgendermaßen berechnet:

$$\beta = \frac{[V]_{pH}}{[V]_{eq}} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Dabei gab  $[V]_{eq}$  das Volumen an HCl an, das für die Titration des Polymers benötigt wurde.  $[V]_{pH}$  war das Volumen, das bis zum Erreichen des pH-Werts, für den  $\beta$  errechnet wurde, für die Titration des Polymers verbraucht worden war. Schema 8 verdeutlicht die Volumenbestimmung.



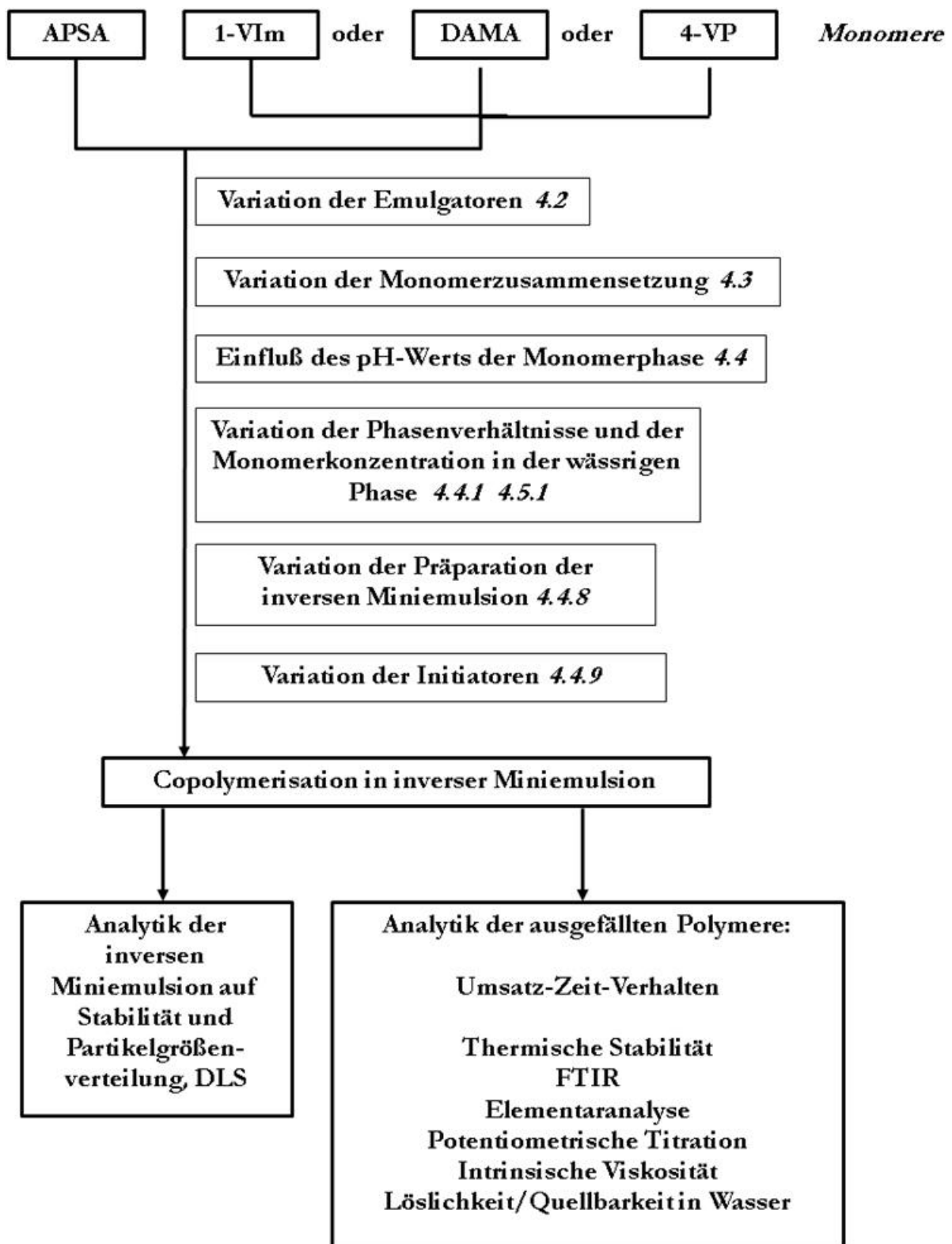
**Schema 8:** Schematische pH- und Leitfähigkeitskurven bei einer Titration einer Polymerlösung und die sich daraus ergebenden Rechenwerte.

Wenn der Grad der Protonierung bekannt war, so konnte mit der HENDERSON-HASSELBACH-Gleichung der effektive  $\text{pK}_a$ -Wert berechnet werden. Hierbei waren zwei Dinge zu beachten: Der  $\text{pK}_a$ -Wert des Polymers war nicht vergleichbar mit dem einer freien Säure oder Base, da er nicht nur auf der Reaktivität des einzelnen Moleküls, sondern auch auf den Wechselwirkungen mit den umgebenen Molekülen beruhte. Daher wurde er als effektiver  $\text{pK}_a$ -Wert bezeichnet. Weiterhin wurde in dieser Arbeit nicht die zunehmende Deprotonierung/Ionisierung  $\alpha$  einer Säure durch Zugabe von Lauge betrachtet, sondern die Protonierung  $\beta$  durch Zugabe von Säure. Somit, da  $\beta = 1 - \alpha$  ist, kehrte sich das Vorzeichen der ursprünglichen Gleichung vor dem zweiten Summanden in ein Pluszeichen um und es ergab sich Gl. 3-3.

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{\beta}{1 - \beta} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Überblick und Synthesestrategie



**Schema 9:** Strukturierung der Synthese und Analytik der (Co)Polymere mit Fokus auf die vorgenommenen Variationen der Synthese.

Schema 9 stellt die Synthesestrategie der vorliegenden Arbeit, basierend auf den in Abschnitt 1.2. formulierten Zielen, dar. Es wird die Copolymerisation des sauren Monomers 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (APSA) mit jeweils einem basischen Monomer aus der Gruppe 1-Vinylimidazol (1-VIm), 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DAMA) oder 4-Vinylpyridin (4-VP) in einem Emulsionssystem untersucht.

In wässriger Lösungspolymerisation wurden diese Reaktionen ebenfalls in unserem Arbeitskreis durchgeführt.<sup>[154-156]</sup> Für die Copolymerisationen der auch in dieser Arbeit verwendeten Monomersysteme wurden folgende Q- und e-Werte und Copolymerisationsparameter (r-Werte) ermittelt:<sup>[154]</sup>

APSA/1-VIm	$r_a=0,31; r_b=0,03$
APSA/DAMA	$r_a=0,10; r_b=0,32$
APSA/4-VP	$r_a=0,17; r_b=0,30$
APSA	$Q=1; e=1,5$
1-VIm	$Q=0,11; e=-0,68$
DAMA	$Q=0,6; e=-0,3$
4-VP	$Q=0,4; e=0,4$

Es zeigt sich, dass APSA mit den basischen Monomeren in typischen Donor-Akzeptor-Polymerisationen reagiert.

Das Ziel ist, in inverser Miniemulsion Copolymere in kürzeren Reaktionszeiten und mit höheren Molmassen im Vergleich zur Lösungspolymerisation zu synthetisieren. Zudem sollen die Einflüsse, die ein zweiphasiges Reaktionssystem auf die Copolymerisation hat, untersucht werden. Anders als bei der Lösungspolymerisation kann Monomer in zwei Phasen vorliegen, was zu Abweichungen von dem durch die oben angegebenen Parameter beschriebenen Copolymerisationsverhalten führt. Diese Veränderungen können

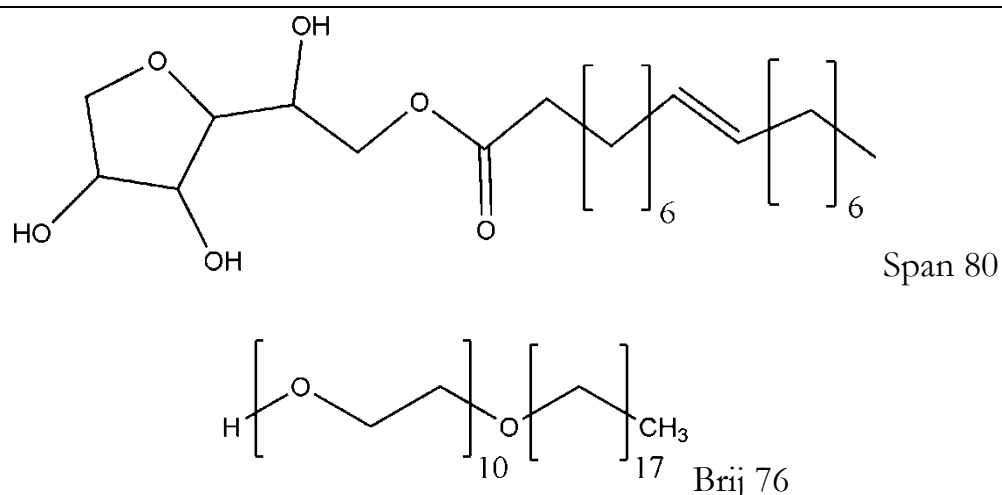
durch Variationen (siehe Schema 9) der Reaktionsbedingungen aktiv beeinflusst werden. Die Auswirkungen auf die entstehenden (Co)Polymere werden ebenfalls untersucht. Da die Monomere polar und wasserlöslich sind, wird in dieser Arbeit eine inverse Miniemulsion als zweiphasiges System verwendet, das heißt, die unpolare Phase - Cyclohexan - ist die kontinuierliche, die in Wasser gelösten Monomere die dispergierte Phase.

### **4.2. Variation des Emulgators bei der Copolymerisation von 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 1-Vinylimidazol**

#### **4.2.1 Span 80 und Span 80 /Brij 76-Gemisch als Emulgatoren**

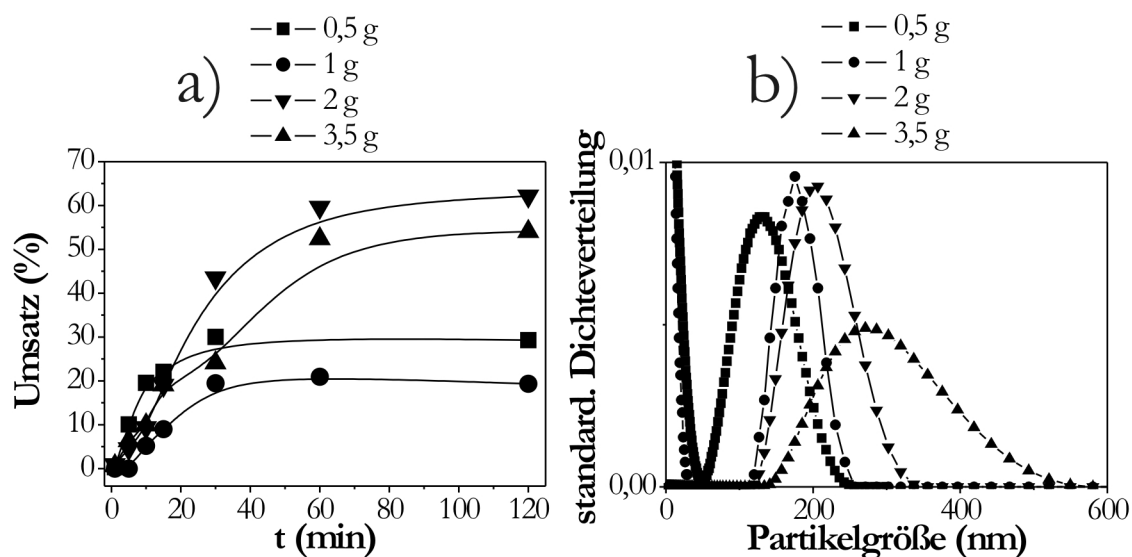
Die Emulgatoren der Span- und Brij-Reihe werden häufig zur Stabilisierung inverser Emulsionen eingesetzt. Wie in Abschnitt 2.2.3.3 beschrieben, werden Emulgatoren mit einem einstelligen HLB-Wert für inverse Systeme verwendet. Im Folgenden wird untersucht, wie gut sich reines Span 80 mit einem HLB-Wert von 4 und ein Gemisch von Span 80 und Brij 76 (HLB 12,6) mit einem HLB-Wert von 6 nach der Methode von GRIFFIN<sup>[80]</sup> für die Polymerisation von APSA und 1-VIm eignen. Die Emulgatoren sind in Schema 10 abgebildet. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt dabei auf der Effizienz der Emulgatoren und den Unterschieden bezüglich der Umsätze und der Partikelgrößen.





**Schema 10:** Chemische Strukturen der Emulgatoren Span 80 und Brij 76.

Abb. 1a) zeigt die Umsatz-Zeit-Abhängigkeit einer Copolymerisation von gleichen Mengen APSA und 1-VIm von der eingesetzten Menge Span 80. Mit 0,5 und 1 g Span 80 werden nur instabile Emulsionen erzeugt. Die Phasentrennung führt zu einer Ansammlung der dichteren wässrigen Phase am Boden des Reaktors. Das führt zu einem abfallenden Monomergehalt der aus der Mitte des Reaktors entnommenen Proben und somit ist auch der ermittelte Umsatz gering. Die Instabilität der inversen Miniemulsion kann auch durch die Partikelgrößenverteilung in Abb. 1b) verdeutlicht werden. Es können in der Cyclohexanphase kaum messbare Teilchen ermittelt werden, was dazu führt, dass die Software neben Partikelgrößen unter 200 nm auch eine unendliche Anzahl an Partikeln mit Durchmessern gegen 0 nm berechnet. Diese Instabilität tritt erst während der Reaktion auf, da die Vermessungen durch Lichtstreuung der frisch emulgierten Proben monomodale Partikelgrößenverteilungen um 200 nm aufweisen.

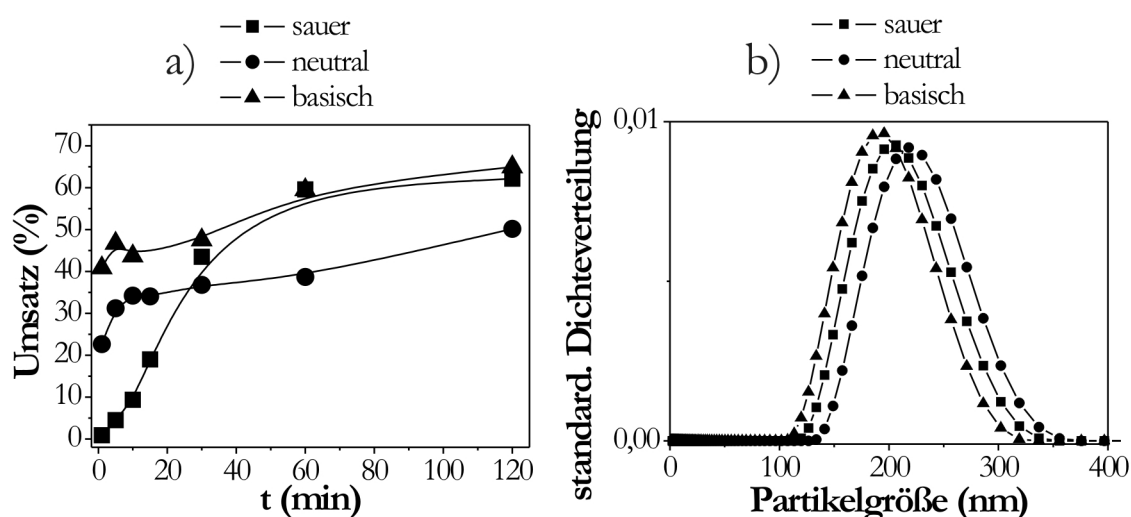


**Abb. 1:** APSA/1-VIm (50/50 mol-%) Copolymerisation mit verschiedenen Mengen Span 80 als Emulgator. a) Umsatz-Zeit-Verhalten b) Partikelgrößenverteilung in der inversen Miniemulsion nach 120 Minuten. (SW 108, SW 111, SW 112, SW 113)

Ab einer Menge von 2 g Span 80 ist die inverse Miniemulsion über die Reaktionszeit hinaus stabil. Der Umsatz nach 120 Minuten liegt bei 62 %. Die Partikelgrößenverteilung liegt zwischen 120 und 320 nm mit einem Maximum bei 204 nm. Die Erhöhung der Emulgatormenge auf 3,5 g führt zu größeren Partikeln mit einer breiteren Verteilung statt einer zu erwartenden Verkleinerung. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von Aggregaten einiger Teilchen aufgrund der nun sehr hohen Span 80-Konzentration. Schon die frisch emulgierte Probe mit 3,5 g Span 80 weist vor der Reaktion eine vergleichsweise breite Verteilung zwischen 200 und 600 nm auf. Die inverse Miniemulsion ist also während der Reaktion stabil. Eine Vergrößerung des gemessenen hydrodynamischen Radius aufgrund einer von Platzmangel bedingten Streckung der Emulgatormoleküle auf der Oberfläche der Teilchen ist zwar möglich, jedoch nicht in diesem Ausmaß, da eine C-C-Bindungslänge nur etwa 0,15 nm beträgt.

Der Umsatz sinkt im Vergleich zu der Reaktion mit 2 g Span 80 ab, da die hohe Konzentration an Emulgator um die Tröpfchen die Polymerisation folgendermaßen beeinträchtigt: Zum einen wird das Eindringen der Oligoradikale aus der kontinuierlichen Cyclohexanphase sterisch behindert, zum anderen kann die Doppelbindung im unpolaren Teil des Span 80-Moleküls mit den Radikalen reagieren und so als Kettenübertragungsreagenz fungieren, bevor das Oligoradikal überhaupt den Ort der Polymerisation erreicht hat. Es muss daher eine Balance zwischen guter Stabilität und Vermeidung von Nebenreaktionen gefunden werden.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Polymerisation wasserlöslicher Monomere ist der pH-Wert der Monomerphase. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Umsätze und Partikelgrößen bei einer konstanten Emulgatormenge von 2 g.

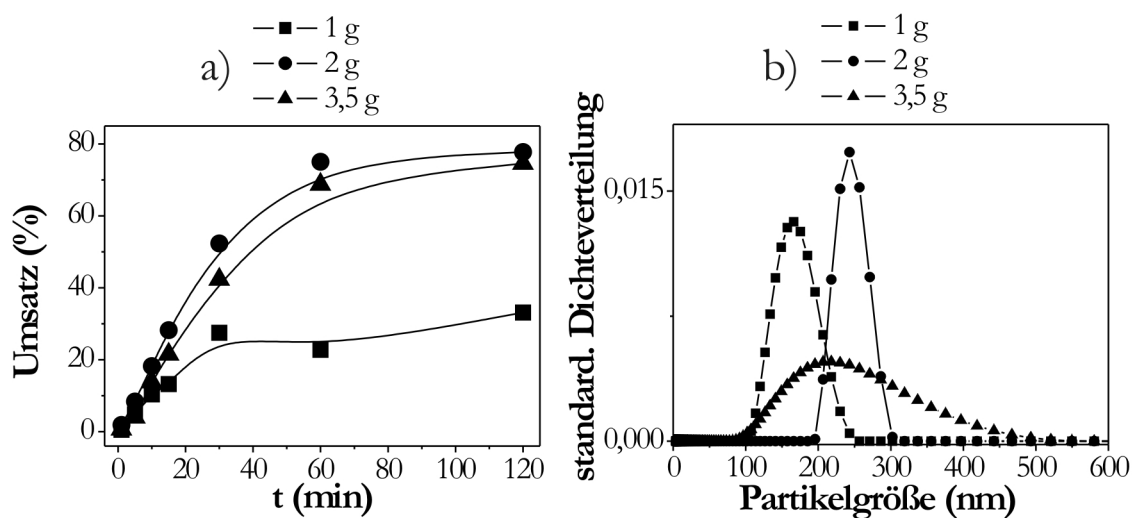


**Abb. 2:** APSA/1-VIm (50/50 mol-%) Copolymerisation bei verschiedenen pH-Bereichen der Monomerphase. a) Umsatz-Zeit-Verhalten b) Partikelgrößenverteilung in der inversen Miniemulsion nach 120 Minuten. (SW 113, SW 117, SW 118)

Es zeigt sich, dass der Umsatz stark vom pH-Wert beeinflusst wird. In Abb. 2a) ist zu sehen, wie unter neutralen und basischen Bedingungen schon nach einer Minute Umsätze von 23 bzw. 42 % erreicht werden. Diese Beschleunigung der

Polymerisation ist fast ausschließlich auf die schnelle Reaktion des  $\text{Na}^+$ -APSA zurückzuführen<sup>[149]</sup>, denn der Einfluss auf die Partikelgröße ist in diesem Fall weniger stark als bei der Abhängigkeit der Emulgatormenge. Eine ausführliche Betrachtung der Einflüsse von pH-Wert-Änderungen in inversen Miniemulsionen wird später durchgeführt (siehe Abschnitt 4.4).

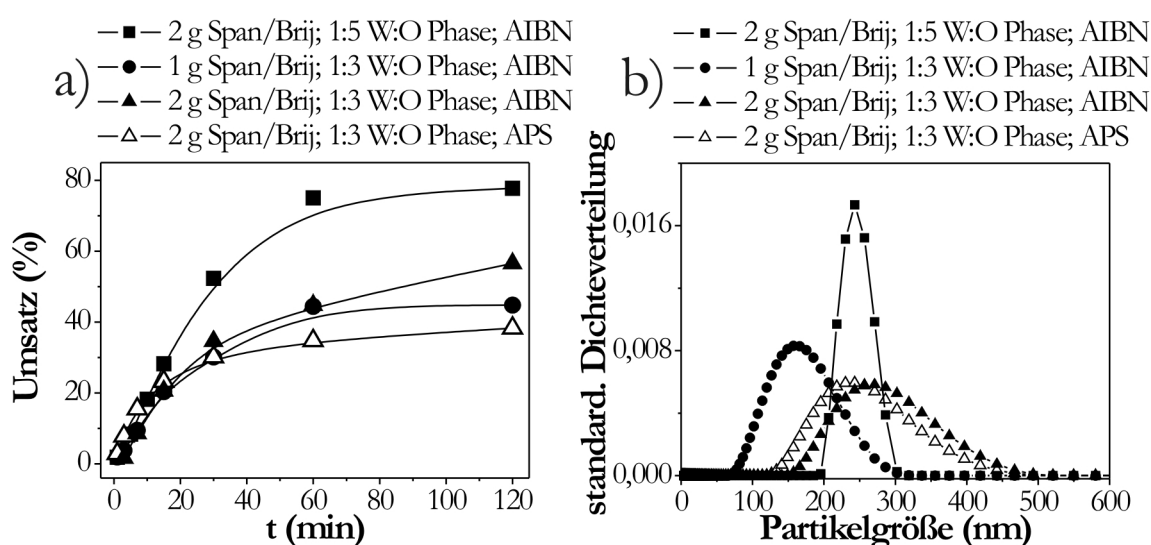
Abb. 2b) zeigt nur eine leichte Verschiebung zu kleineren Partikelgrößen bei steigendem pH-Wert. Die wässrige Monomerphase besitzt eine höhere Dichte und Viskosität mit einem steigenden NaOH-Anteil. Dies führt zu einer höheren Stabilität der Tröpfchen und etwas kleineren Durchmessern. Eine weitere Möglichkeit ist die Deprotonierung der OH-Gruppen am polaren Ende des Span 80-Moleküls unter neutralen und basischen Bedingungen, so dass eine noch bessere Verankerung des Emulgators zwischen den Phasen stattfindet.



**Abb. 3:** APSA/1-VIm (50/50 mol-%) Copolymerisation mit verschiedenen Mengen des Span 80/Brij 76-Gemischs als Emulgator. a) Umsatz-Zeit-Verhalten b) Partikelgrößenverteilung in der inversen Miniemulsion nach 120 Minuten. (SW 114, SW 115, SW 116)

Die inversen Miniemulsionen mit dem Span 80/Brij 76-Gemisch als Emulgator zeigen ähnliche Stabilitätsprobleme wie mit reinem Span 80. 1 g des Emulgators reichen hier ebenfalls nicht aus, um ein stabiles System für die

Polymerisation zu erzeugen. Trotz der makroskopischen Phasentrennung während der Reaktion ist auch hier noch ein Restumsatz von 30 % detektierbar, wie in Abb. 3a) zu sehen ist. Ebenso wie beim Emulgator Span 80 sind die verbliebenen Partikel in der Cyclohexanphase kleiner als bei stabilen inversen Miniemulsionen (s. Abb. 3b)). Ab einer Emulgatormenge von 2 g ist das System stabil. Wieder zeigt sich, dass zu viel Emulgator die Reaktion behindert, da der Umsatz niedriger und die Partikelgrößenverteilung breiter ist. Es lässt sich jedoch feststellen, dass der Grenzumsatz mit dem Span 80/Brij 76-Gemisch bei 80 % deutlich höher liegt als mit Span 80 allein um 60 %. Zudem fällt der Unterschied der Umsätze bei 2 g und 3,5 g eingesetztem Span 80/Brij 76-Gemisch geringer aus. Durch die Verringerung des Span 80-Anteils im Emulgator stehen auch weniger Doppelbindungen für Nebenreaktionen zur Verfügung, was die Umsätze erhöht.



**Abb. 4:** APSA/1-VIm (50/50 mol-%): a) Umsatz-Zeit-Verhalten und b) Partikelgrößenverteilung für verschiedene Mengen an Span 80/Brij 76 als Emulgator bei verschiedenen Phasenverhältnissen und Initiatoren. (SW 116, SW 139, SW 143, SW 148)

Um die Wechselwirkungen zwischen dem Emulgator und den beiden Phasen besser zu verstehen, werden in Abb. 4 die Umsätze und Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen Phasenverhältnissen – und damit Monomerkonzentrationen in

der wässrigen Phase – und den Initiatoren AIBN und APS gegenübergestellt. Obwohl das Verhältnis von Monomermenge und Initiator konstant ist, wie auch das Gesamtvolumen der inversen Miniemulsion, tritt ein deutlicher Abfall der Umsätze ein, wenn sich das Phasenverhältnis von Monomer- und Cyclohexanphase von 1:5 zu 1:3 ändert. Die Verdünnung in der Monomerphase beeinflusst die Reaktivität stark, so dass statt 78 % nur noch 56 % Umsatz erzielt werden (Abb. 4a)). Wenn APS direkt in der Monomerphase initiiert, ist die Reaktion zu Beginn zwar schneller, aber auch hier wird eine maximale Ausbeute von nur 38 % erreicht. Die inversen Miniemulsionen mit einem Phasenverhältnis von 1:3 sind mit der Zugabe von 2 g Span 80/Brij 76 stabil, aber Abb. 4b) zeigt eine sehr viel breitere Partikelgrößenverteilung als beim Phasenverhältnis 1:5. Dies ist erwartungsgemäß, da eine größere Menge disperser Phase mit der gleichen Menge Emulgator stabilisiert werden muss. Mit 1 g Span 80/Brij 76-Gemisch ist das System instabil, so dass wie in den vorherigen Systemen nur verbliebene kleine Partikel in der Lichtstreuung vermessen werden können (Abb. 4b)).

Die Tabellen 1 und 2 zeigen eine Übersicht der Polymerisationen mit Span 80 und Span 80/Brij 76. Reines Span 80 mit einem niedrigeren HLB-Wert von 4 erzeugt etwas kleinere Partikel im Vergleich zu dem Emulgatormischung mit dem HLB-Wert von 6. Dies sorgt im Allgemeinen für eine Beschleunigung der Reaktion, da bei einer vergrößerten Grenzfläche die Initiierung durch Oligoradikale aus der kontinuierlichen Phase heraus erhöht wird. Doch die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten sind langsamer als bei Span 80/Brij 76, wofür die o. g. Nebenreaktionen mit der Doppelbindung im Span 80-Molekül verantwortlich sind. Die Initiierung durch APS beschleunigt die Reaktion zu Beginn, da es bereits im Tröpfchen gelöst vorliegt. Die Umsätze nach 120 Minuten liegen aber nur zwischen 55 und 65 %. Auch eine bessere Stabilisierung am Anfang der Polymerisation durch schnelle Bildung von Polymerketten tritt nicht ein. Daher wird bei weiteren Versuchen mit AIBN initiiert, um hohe Ausbeuten zu erlangen. Versuche mit APS dienen aber weiterhin als Vergleich.

**Tabelle 1:** Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit und Partikelgröße für inverse Miniemulsionen mit Span 80 und Span 80/Brij 76 als Emulgator. APSA/1-VIm 50/50 mol-%, Initiator AIBN.

(SW 105, SW 107, SW 108, SW 111-115, SW 137, SW 139, SW 143, SW 148)

Emulgator	Menge an Emulgator (g)	Phasen-verhältnis W:O	Monomer-konzentration in wässriger Phase (mol L <sup>-1</sup> )	r <sub>p</sub> (% min <sup>-1</sup> )	Partikel-größe (nm)
Span 80	0,5	1:5	6,7	instabil	-
	0,5	1:10	6,7	instabil	-
	1	1:5	6,7	instabil	-
	2	1:5	6,7	1,5 ± 0,1	204
	3,5	1:5	6,7	1,2 ± 0,1	271 + Koagulat
Span 80/ Brij 76	0,5	1:10	1,2	instabil	-
	1	1:3	1,2	instabil	-
	1	1:5	6,7	instabil	-
	2	1:3	1,2	1,6 ± 0,05	271
	2	1:5	6,7	1,8 ± 0,05	230
	3,5	1:5	6,7	1,5 ± 0,06	218
	3,5	1:10	6,7	1,7 ± 0,09	218

**Tabelle 2:** Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit und Partikelgröße für inverse Miniemulsionen mit Span 80 und Span 80/Brij 76 als Emulgator. APSA/1-VIm 50/50 mol-%, Initiator APS.143 (verd.) weist sehr niedrigen Grenzumsatz auf. (SW 99, SW 143, SW 144, SW 150)

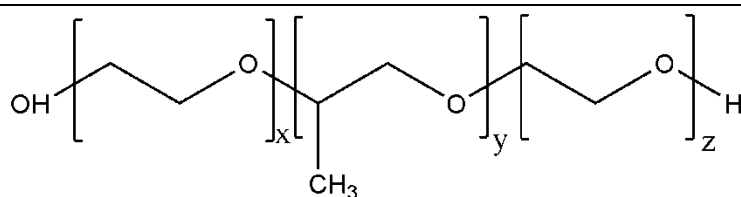
Emulgator	Menge an Emulgator (g)	Phasenverhältnis W:O	Monomerkonzentration in wässriger Phase (mol L <sup>-1</sup> )	$r_p$ (% min <sup>-1</sup> )	Partikelgröße (nm)
Span 80/ Brij 76	2	1:3	1,2	2,1 + 0,1	243
	2	1:5	6,7	instabil	-
	2	1:10	6,7	3,6 + 0,4	230
	3,5	1:10	6,7	3,3 + 0,8	nicht messbar*

\*Trotz stabiler Emulsion konnten keine auswertbare Lichtstreuung erzeugt werden.

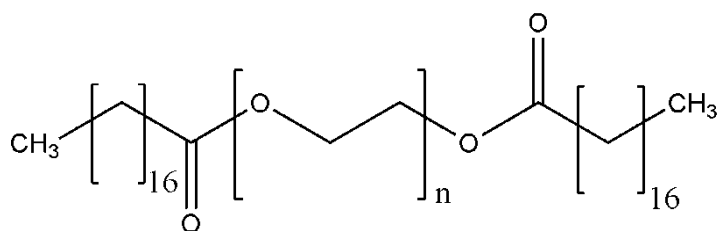
#### 4.2.2 Polyethylenglykoldistearat und Pluronic PE als Emulgatoren

Als Alternative zu den vergleichsweise niedermolekularen Emulgatoren Span 80 und Brij 76 werden PEO-*b*-PPO-*b*-PEO-Blockcopolymere aus der Pluronic-PE-Reihe und das Blockcopolymer Polyethylenglykoldistearat bezüglich ihrer Emulgiereigenschaft für die inverse Miniemulsion untersucht (vgl. Schema 11). Während bei den Pluronic-Polymeren der hydrophilere PEO-Teil den äußeren Bereich der Kette darstellt und etwa 10 % des Polymers ausmacht, ist er beim Polyethylenglykoldistearat (PEG-Distearat) der mittlere Teil mit durchschnittlich 8 Einheiten (berechnet aus mittlerer Molmasse).





Pluronic PE-Reihe



Polyethylenglykoldistearat

**Schema 11:** Chemische Strukturen der Emulgatoren aus der Pluronic PE-Reihe und Polyethylenglykoldistearat.

Keins der verwendeten Produkte kann eine langfristig stabile inverse Miniemulsion erzeugen. Phasentrennung treten während der Reaktion oder unmittelbar danach ein, wenn eine Durchmischung durch den Rührreaktor nicht mehr gegeben ist. Tabelle 3 zeigt die Versuche mit verschiedenen Emulgatoren, Phasenverhältnissen und Monomerkonzentrationen. PEG-Distearat kann nur in großen Mengen und einem geringen Gehalt an disperser Phase eine inverse Miniemulsion erzeugen, die während der Reaktion stabil ist. Die Partikelgrößen sind vergleichbar mit denen durch Span 80 und Span 80/Brij 76 erzeugten. Mit den kürzeren Pluronic PE-Blockcopolymeren treten schon nach wenigen Minuten während der Reaktion Phasentrennungen auf. Nur mit Pluronic PE 10100 – dem längsten Emulgatormolekül aus dieser Reihe - kann eine die inverse Miniemulsion während der Polymerisation stabilisiert werden. Es scheint, als seien in diesem Molekül die PEO-Enden lang genug, um eine ausreichende sterische Stabilisierung zu gewährleisten. Dabei ist auffällig, dass auch bei einem größeren Anteil an disperser Phase zwar eine langsame, aber stabile Reaktion stattfindet, während eine kleinere, aber konzentriertere Monomerphase Phasentrennung verursacht. Möglicherweise können sich die PEO-Kettenenden besser in einer verdünnten

Phase lösen und verankern. Die Reaktion ist auch hier schneller, wenn weniger Emulgator eingesetzt wird, was die These bestärkt, dass eine zu hohe Emulgatordichte auf der Tröpfchenoberfläche das Eindringen der Oligoradikale aus der Cyclohexanphase behindert.

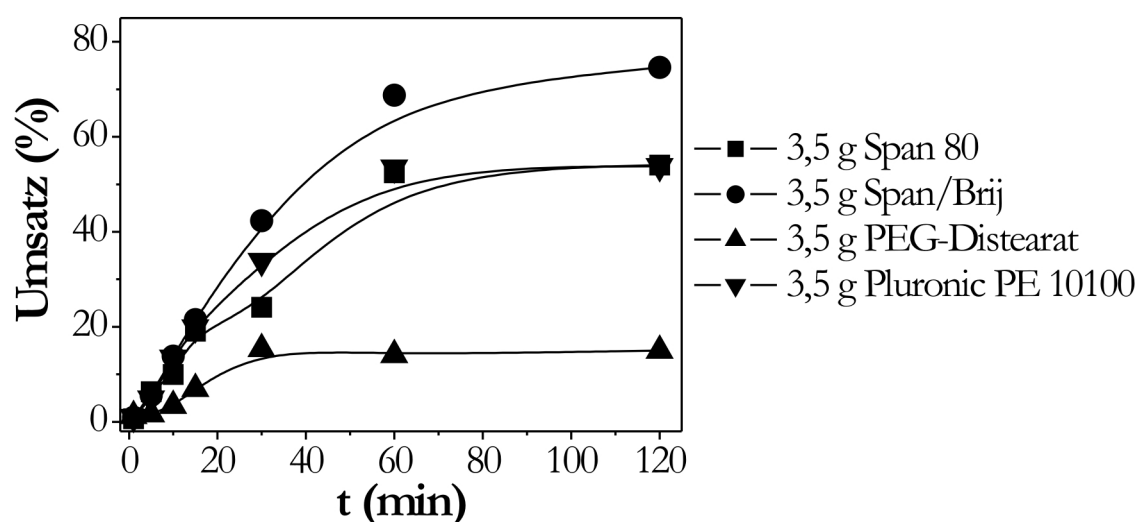
**Tabelle 3:** Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit und Partikelgröße für inverse Miniemulsionen mit PEG-Distearat und Pluronic PE als Emulgatoren. APSA/1-VIm 50/50 mol-%, Initiator AIBN. (SW 121-127, SW 141-142)

Emulgator	Menge an Emulgator (g)	Phasenverhältnis W:O	Monomerkonzentration in wässriger Phase (mol L <sup>-1</sup> )	$r_p$ (% min <sup>-1</sup> )	Partikelgröße (nm)
Polyethylenglykoldistearat	2	1:3	1,2	instabil	-
	3,5	1:5	6,7	instabil	-
	3,5	1:10	6,7	0,5 ± 0,05	218*
Pluronic PE 3100	2	1:10	6,7	instabil	-
	3,5	1:10	6,7	instabil	-
Pluronic PE 6100	2	1:10	6,7	instabil	-
Pluronic PE 10100	2	1:10	6,7	2,6 ± 0,1	- *
	3,5	1:3	1,2	0,7 ± 0,04	231*
	3,5	1:10	6,7	1,1 ± 0,08	- *

\*Aufgrund schneller Phasentrennung nach der Reaktion lässt sich die Partikelgröße nicht gut oder gar nicht bestimmen.

Beispielhaft ist das Umsatz-Zeit-Verhalten beim Einsatz von 3,5 g Pluronic PE 10100 und PEG-Distearat im Vergleich zu der gleichen Menge Span 80 und Span 80/Brij 76 in Abb. 5 aufgetragen. Die Reaktion mit PEG-Distearat verläuft für eine Polymerisation in inverser Miniemulsion sehr langsam und der Grenzümsatz liegt bei 15 %. Daher ist dieser Emulgator für weitere Versuche

ungeeignet. Die Resultate für Pluronic PE 10100 sind vergleichbar mit denen für Span 80. Bezogen auf die benötigten Emulgatormoleküle kann bei Pluronic PE 10100 aufgrund der höheren Molmasse von einem effizienteren Emulgator gesprochen werden. Aber auch hier ist die Stabilisierung nicht optimal und die eingesetzte Menge an Tensid sehr hoch.

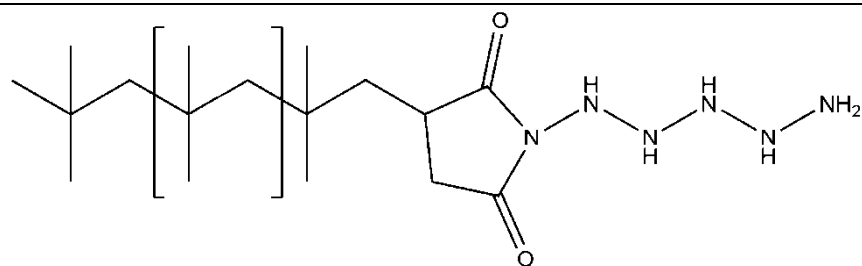


**Abb. 5:** Vergleich des Umsatz-Zeit-Verhaltens mit Emulgatoren, die erst bei hohen Konzentrationen die inverse Miniemulsion stabilisieren. (SW 112, SW 114, SW 121, SW 126)

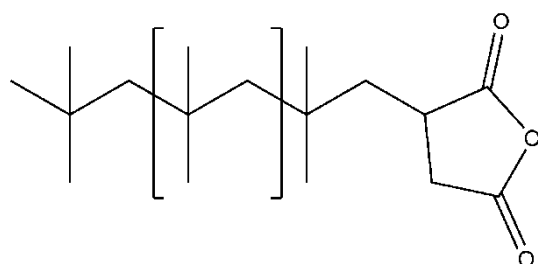
#### 4.2.3 Lubrizol U und Addconate WO als Emulgatoren

Um die zeitaufwändige Synthese von effizienteren Emulgatoren zu vermeiden, werden die Produkte Lubrizol U und Addconate WO der Firma Lubrizol Co. auf ihre Emulgierfähigkeit hin getestet. Im Gegensatz zu den häufig für inverse Miniemulsionen verwendeten Blockcopolymeren mit einem hydrophoben Poly(ethylen-co-butylen)- und einem hydrophilen Polyethylenoxid-Block<sup>[6, 77]</sup>, haben diese Moleküle nur eine polare Kopfgruppe. Da sich die PEO-Segmente der Pluronic PE-Tenside und des PEG-Distearat nur schlecht in der

konzentrierten Monomerphase lösen, wird auf die Synthese und Versuche mit dieser Art von Blockcopolymeren verzichtet. Schema 12 zeigt die Strukturen von Lubrizol U und Addconate WO.



Lubrizol U



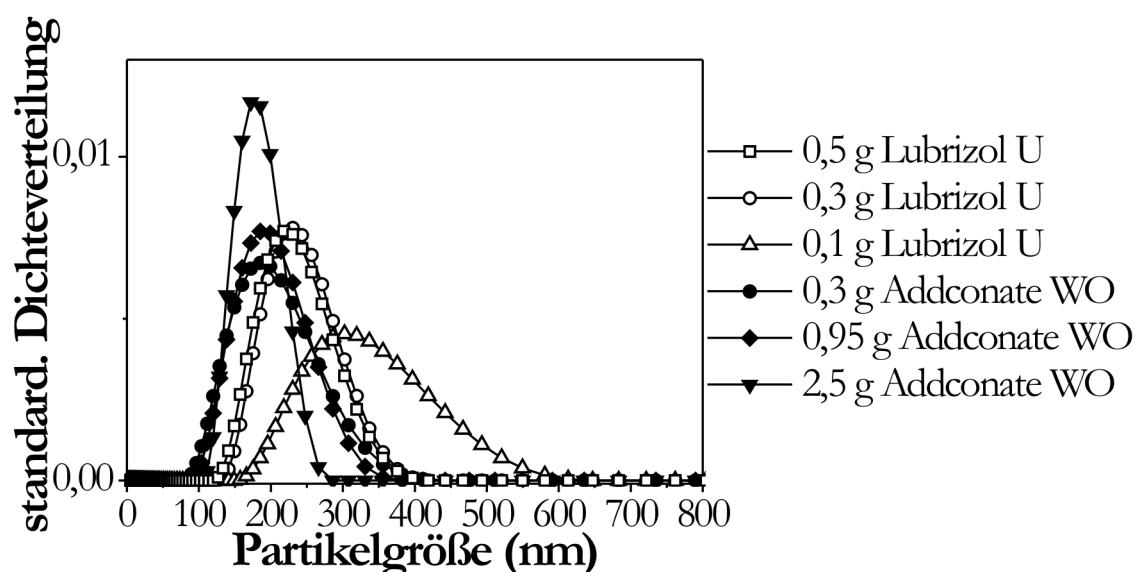
Addconate WO

---

**Schema 12:** Chemische Strukturen der Emulgatoren Lubrizol U und Addconate WO.

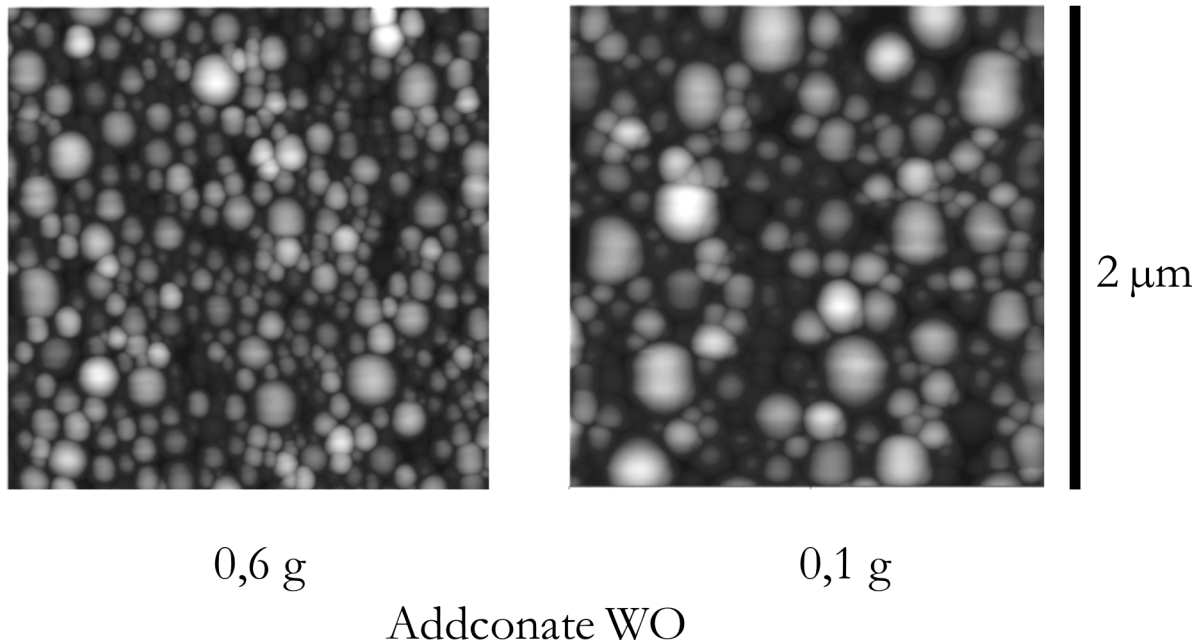
Wie man in Abb. 6 sieht, erzeugen im Fall dieser Emulgatoren bereits geringe Mengen stabile inverse Miniemulsion. Nur mit 0,1 g Lubrizol U kommt es während der Reaktion zur Bildung makroskopischer Tropfen und damit auch zu Partikeln, die sowohl in der Lichtstreuung als auch im Reaktor selbst sichtbar sind. Es tritt sichtbar keine Phasentrennung im Rührreaktor ein, jedoch sind nach der Reaktion innerhalb weniger Minuten zwei Phasen erkennbar. Generell werden mit Addconate WO kleinere Partikel erzeugt, die Verteilungen liegen zwischen 96 bis 350 nm (mit 0,3 und 0,95 g) bzw. 103 bis 266 nm (mit 2,5 g). Auffallend ist, dass eine steigende Menge an Emulgator die durchschnittliche Partikelgröße mit 185 nm kaum, die Partikelgrößenverteilung jedoch sehr stark beeinflusst. Die minimale Partikelgröße wird auch durch große Mengen Addconate WO nicht zu kleineren Werten verschoben. Die Geschwindigkeit der Anlagerung des Emulgators während der Einwirkung des Ultraschalls beeinflusst die minimale Tröpfchen- und die

daraus resultierende Partikelgröße über den Zeitraum, in dem die fein verteilten Tröpfchen wieder fusionieren bis genug Emulgator angelagert worden ist. Die absolute Emulgatormenge bestimmt dann die Stabilität nach der Homogenisierung, da durch Kollision größere Teilchen und somit bei geringerer Emulgatorkonzentration breitere Partikelgrößenverteilungen entstehen.



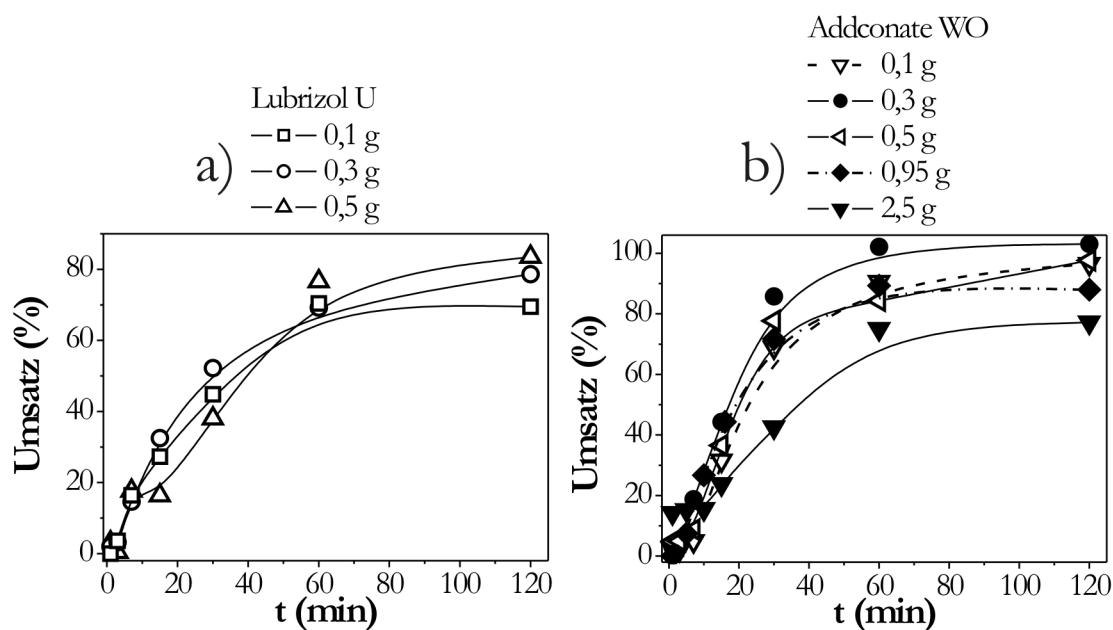
**Abb. 6:** Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Emulgatoren Lubrizol U und Addconate WO und unterschiedlichen Konzentrationen des jeweiligen Emulgators. SW 152-154, SW232, SW 235, SW248)

Abb. 7 zeigt beispielhaft AFM-Aufnahmen der getrockneten inversen Miniemulsionen (Präparierung siehe Kapitel 3). Zum einen kann damit überprüft werden, ob die mit der indirekten dynamischen Lichtstreuung gemessenen Werte mit der direkten Abbildung durch Abtasten der Oberfläche vergleichbar sind. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung, wobei berücksichtigt werden muss, dass die Partikel in den AFM-Aufnahmen getrocknet und somit etwas geschrumpft sind. Zum anderen kann der Einfluss der Emulgatormenge auf die Partikelgröße gut bildhaft dargestellt werden. Während mit 0,6 g Addconate WO noch eine enge Partikelgrößenverteilung mit einigen größeren Teilchen zu erkennen ist, zeigt sich für 0,1 g eine Instabilität der inversen Miniemulsion mit sehr großen Aggregaten.



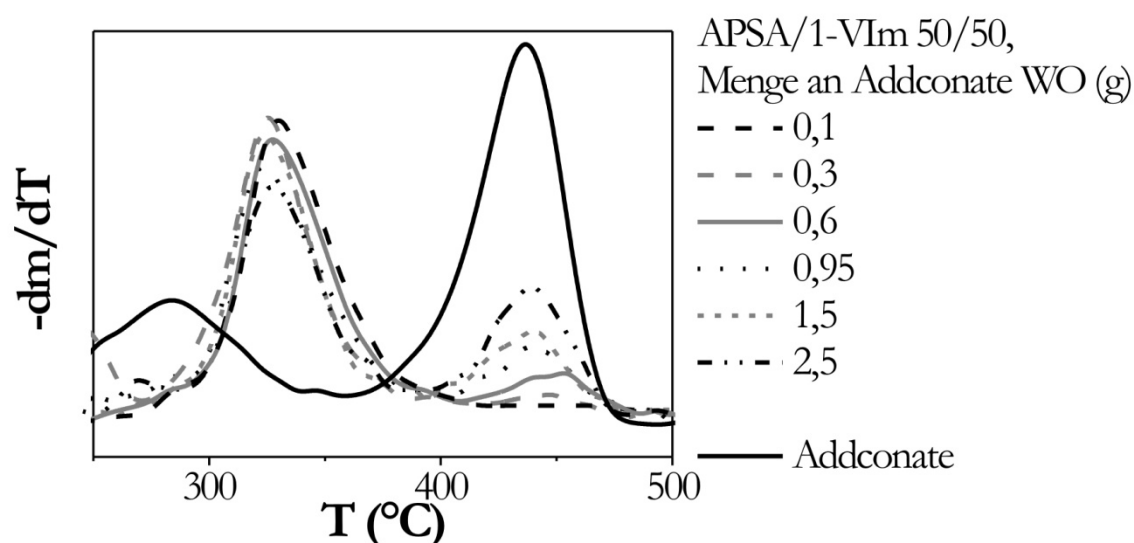
**Abb. 7:** AFM-Aufnahmen der inversen Miniemulsionen mit verschiedenen Mengen an eingesetztem Emulgator Addconate WO. (SW 268, SW 269)

Die Umsätze, die mit diesen beiden Emulgatoren Addconate WO und Lubrizol U erzeugt werden, liegen im oder über dem Bereich der Umsätze mit den bisher in dieser Arbeit verwendeten Tensiden. Dabei liegen die Umsätze mit Addconate WO höher als die mit Lubrizol U. In Abb. 8 ist sowohl für Lubrizol U als auch für Addconate WO zu sehen, dass mit einer Menge von 0,3 g die besten Ergebnisse bezüglich eines hohen Umsatzes und einer schnellen Reaktion eintreten. Mit Addconate WO wird erstmals ein vollständiger Umsatz erzielt. Bei 0,1 g sind die inversen Miniemulsionen in beiden Fällen instabil, so dass es zu einer Verringerung des Umsatzes kommt. Schon bei 0,5 g eingesetztem Emulgator ist in beiden Fällen eine leichte Verzögerung der Polymerisation aus den in Abschnitt 4.2.1 genannten Gründen zu erkennen. Dieser Einfluss verstärkt sich bei Addconate WO (Abb. 8b)) mit wachsender Emulgatorkonzentration deutlich. Daher ist ein Einsatz von 2,5 g Addconate WO nicht für weitere Versuche geeignet, auch wenn dadurch eine engere Partikelgrößenverteilung erzeugt wird.



**Abb. 8:** Umsatz-Zeit-Verhalten der APSA/1-VIm (50/50 mol-%) Copolymerisation bei verschiedenen Mengen a) Lubrizol U und b) Addconate WO. (SW 152-154, SW 232, SW 234, SW 235, SW 248, SW 269)

Ein weiterer Nachteil einer steigenden Addconate WO-Konzentration ist die Anreicherung im Polymer. Auch nach sorgfältiger Reinigung ist in den thermogravimetrischen Abbaukurven der Polymere in Abb. 9 ein Peak zwischen 390 und 480 °C zu erkennen, der der Zersetzung von Addconate WO zugeordnet werden kann. Mit steigender Konzentration des eingesetzten Addconate WO während der Polymerisation nimmt die Höhe des Peaks zu. Die Anreicherung von Emulgator im Polymer ist in einer (inversen) Miniemulsion unerwünscht, daher sollte die verwendete Menge Addconate WO im Bereich von 0,3 g liegen.

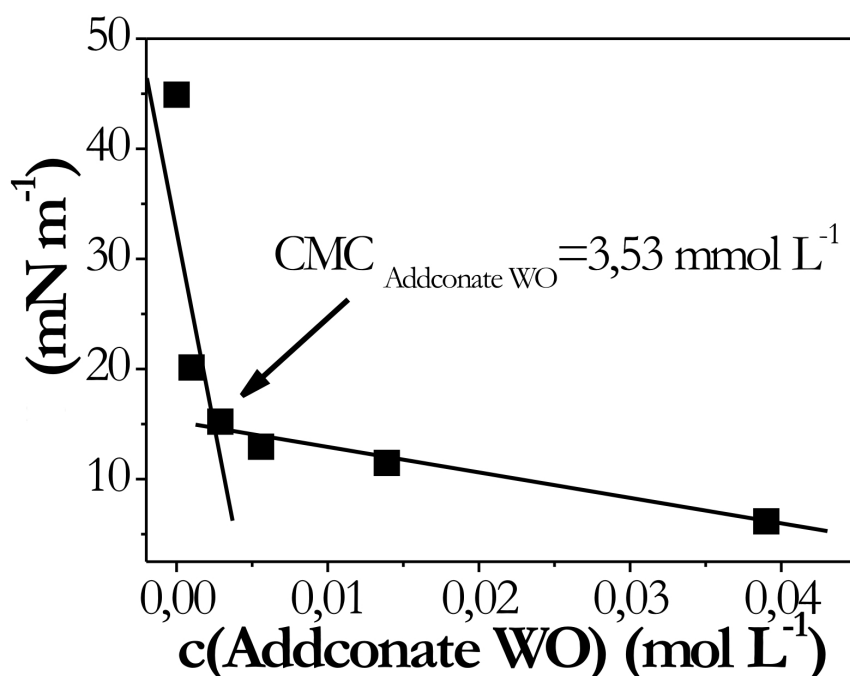


**Abb. 9:** Ausschnitt von differenzierten thermogravimetrischen Kurven von APSA/1-VIm-Copolymeren. Eingesetztes Monomerverhältnis 50/50 mol-%, saure Bedingungen. Bei der Polymerisation wurden verschiedene Mengen Addconate WO eingesetzt. Hauptabbauppeak von Addconate WO bei 440 °C findet sich im Polymer wieder. (SW 232, SW 234, SW 235, SW 248, SW 268, SW 269)

Wenn über die Menge des eingesetzten Emulgators diskutiert wird, muss bei (inversen) Miniemulsionen auch die CMC im Auge behalten werden. Wie in der Theorie ausführlich besprochen soll die Konzentration unterhalb der CMC liegen, um eine Nukleierung im Tröpfchen zu begünstigen. Die Ermittlung der CMC in inversen Systemen bereitet Schwierigkeiten, da die Oberflächenspannung von Cyclohexan und Luft geringer ist als die von Wasser, und daher die relative Abnahme von  $\sigma$  zu gering ist, um die CMC exakt zu bestimmen. Es wird daher die Grenzflächenspannung zwischen Wasser als untere Phase und Cyclohexan mit verschiedenen Konzentrationen von Addconate WO mit der Ringmethode gemessen. Abb. 10 zeigt die Ermittlung der CMC von Addconate WO im System Cyclohexan/Wasser. Auch mit diesem Verfahren kann für dieses System keine Messreihe erzeugt werden, die mit herkömmlichen CMC-Ermittlungen für wässrige



Systeme vergleichbar wären. Dies liegt unter anderem an der sichtbaren Aufkonzentration des Emulgators an der Grenzfläche bei steigender Konzentration, wodurch die Grenzfläche unscharf wird und das Tensiometer keinen Spannungswert mehr ermitteln kann. Im Bereich sehr kleiner Emulgatorkonzentrationen erfolgt der Anstieg bei kleinen Konzentrationsänderungen enorm schnell, so dass nicht viele Messpunkte aufgenommen werden können.



**Abb. 10:** Bestimmung der CMC von Addconate WO in Cyclohexan. Messung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Cyclohexan mit verschiedenen Mengen Addconate WO.

Die Grenzflächenspannung fällt mit Zunahme der Addconate WO Konzentration durch Absättigung der Grenzfläche und Mizellbildung unterschiedlich stark ab. Der Schnittpunkt der beiden Verlaufsgeraden bestimmt die CMC. Diese beträgt  $3,53 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Das bedeutet für das Reaktionsgemisch mit

90 ml Cyclohexan (siehe Abschnitt 3), dass mit 0,73 g Addconate WO sicher unterhalb der CMC gearbeitet wird.

Der Einsatz von 0,3 g Addconate WO ist daher aus mehreren Gründen geeignet:

- Hohe (z. T. vollständige) Umsätze und vergleichsweise kleine Partikelgrößen können erzeugt werden.
- Die Partikelgrößenverteilung ist zwar breit, aber wird erst schmaler, wenn die etwa achtfache Menge an Addconate WO eingesetzt wird, was wiederum unerwünscht den Umsatz stark erniedrigt.
- Bei zu hohen Mengen verbleiben nicht unwesentliche Rückstände im Polymer und die Arbeit unterhalb der CMC ist nicht gesichert.
- Addconate WO ist effizient, kostengünstig und kommerziell erhältlich.

### 4.2.4 Fazit

Die Untersuchung verschiedener Emulgatoren für die Reaktionen in inverser Miniemulsion, ergaben sich zwei Gruppen bezüglich der Anwendbarkeit. Span 80, ein Gemisch aus Span 80/Brij 76, PEG-Distearat und verschiedene Pluronic PE-Typen waren nur bedingt geeignet. Es wurden 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Monomerphase, und mehr benötigt, um ein stabiles Emulsionssystem zu erzeugen.. Die großen Mengen an Emulgator behinderten die Polymerisation, bei der der Initiator AIBN von der kontinuierlichen Phase in die Monomertröpfchen eindrang, sowohl sterisch als auch durch Nebenreaktionen. Das Resultat waren niedrige Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten und niedrige Grenzumsätze kleiner 80 %.

Bessere Ergebnisse ließen sich mit Lubrizol U und Addconate WO erzielen, mit nur etwa 3 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Monomerphase, erzeugen stabile inverse Miniemulsionen mit kleinen Partikeln. Mit steigender Emulgatorkonzentration wurde die Partikelgrößenverteilung zwar schmaler, eine

Minimalgröße unter 100 nm war aufgrund der Anlagerungsgeschwindigkeit der Emulgatoren nicht möglich. Dies wurde mittels DLS- und AFM-Messungen gezeigt. Insgesamt wurden mit Addconate WO die besten Resultate erzielt, womit dieser Emulgator in dieser Konzentration für weitere Untersuchungen verwendet wurde. Es wurde zusätzlich die CMC von Addconate in Cyclohexan bestimmt, um sicher zu stellen, dass bei den eingesetzten Konzentrationen keine unerwünschte Mizellbildung stattfindet.

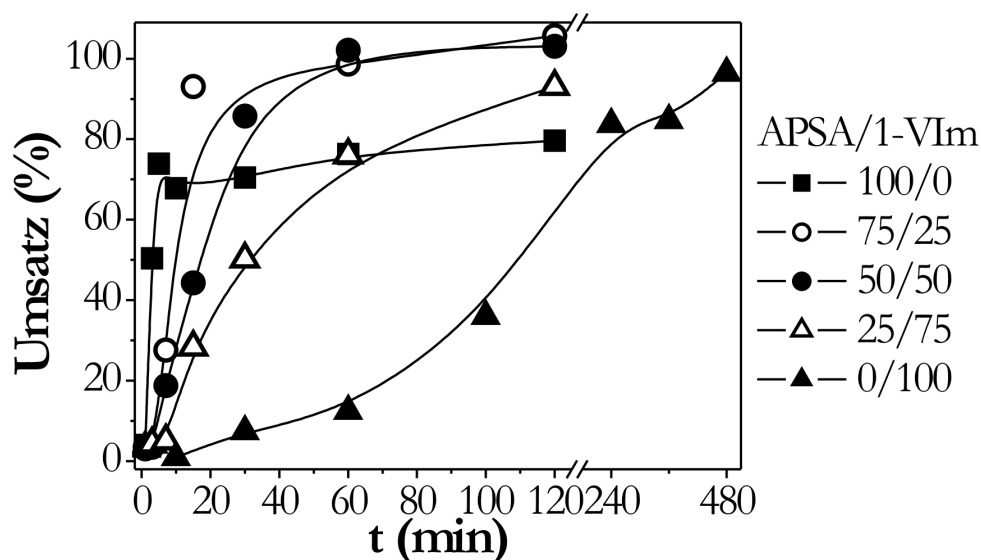
### **4.3 Copolymerisation ohne Einstellung des pH-Werts**

Die Zusammensetzung der eingesetzten Monomermischung hat einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz. Dies soll in diesem Abschnitt für die Copolymerisation von APSA mit den Monomeren 1-VIm, DAMA und 4-VP untersucht werden. Weiterhin werden die Copolymerzusammensetzungen und Eigenschaften der Copolymere untersucht.

#### **4.3.1 Umsatz-Zeit-Verhalten**

##### **2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 1-Vinylimidazol**

Das Umsatz-Zeit-Verhalten der Polymerisation von APSA mit 1-VIm für verschiedene Zusammensetzungen der Monomere zu Beginn der Reaktion ist in Abb. 11 dargestellt.



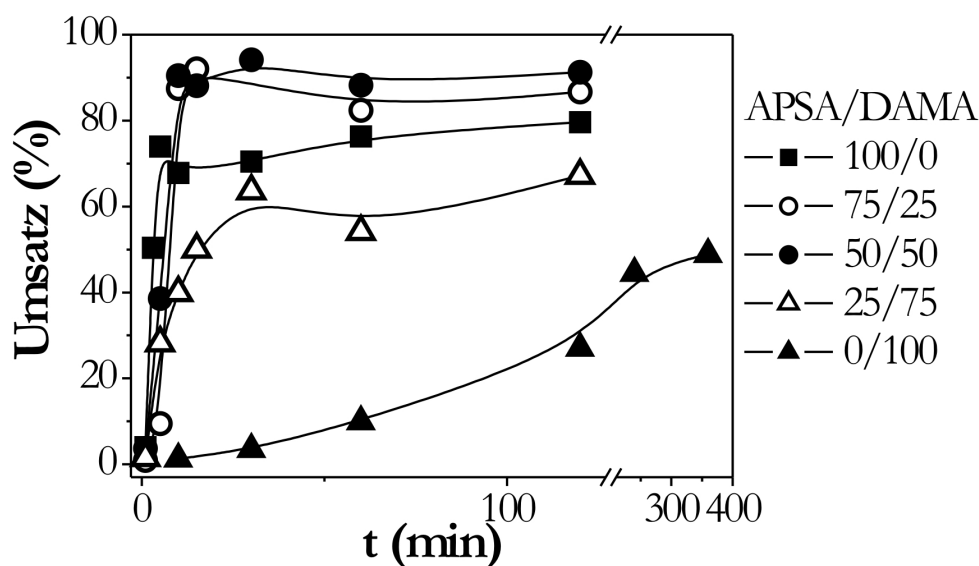
**Abb. 11:** Umsatz-Zeit – Verhalten der APSA/1-VIm Copolymerisation bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-%. (SW 200, SW 201, SW 229, SW 231, SW 235)

Die Reaktion des reinen APSA ist am schnellsten abgeschlossen. Nach bereits 7 Minuten liegt der Umsatz bei etwa 70 % und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt stark ab, so dass nach 2 Stunden ein Grenzümsatz von etwa 80 % erreicht wird. Mit zunehmendem Anteil an 1-VIm im Monomergemisch nimmt der Umsatz weniger schnell zu. Im Vergleich zu reinem APSA werden jedoch im Reaktionszeitraum von 2 Stunden für die APSA/1-VIm-Copolymere höhere Grenzümsätze erreicht. Ein Grund dafür kann die Gelierung der Monomerphase sein, die bei reinem APSA sehr stark auftritt. Das Homopolymer absorbiert das Wasser der dispergierten Phase stark und die daraus resultierende hohe Viskosität in den Tröpfchen verhindert die weitere Anlagerung des Monomers an die Polymerkette. Es ist aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen „fixiert“. Warum ein steigender 1-VIm-Gehalt die Copolymerisationen verlangsamt, wird bei der Homopolymerisation des basischen Monomers deutlich. Im Vergleich zu APSA

reagiert es extrem langsam, erst nach 100 Minuten steigt der Umsatz stärker an und nach 8 Stunden ist ein Umsatz von 95 % erreicht.

## 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 2-Dimethylaminoethyl-methacrylat

Wie bei der Polymerisation von APSA und 1-VIm wird das Umsatz-Zeit-Verhalten der Homo- und Copolymerisationen von APSA und DAMA in diesem Abschnitt miteinander verglichen. In Abb. 12 ist zu erkennen, dass generell eine Umsatzzunahme mit steigendem APSA-Anteil im Polymer stattfindet – wie bei dem System APSA/1-VIm. Ebenso tritt ein höherer Grenzumsatz bei den APSA/DAMA-Mischungen mit dem Verhältnis 50/50 und 75/25 mol-% als bei der Homopolymerisation von APSA aus den bereits oben erläuterten Gründen auf.

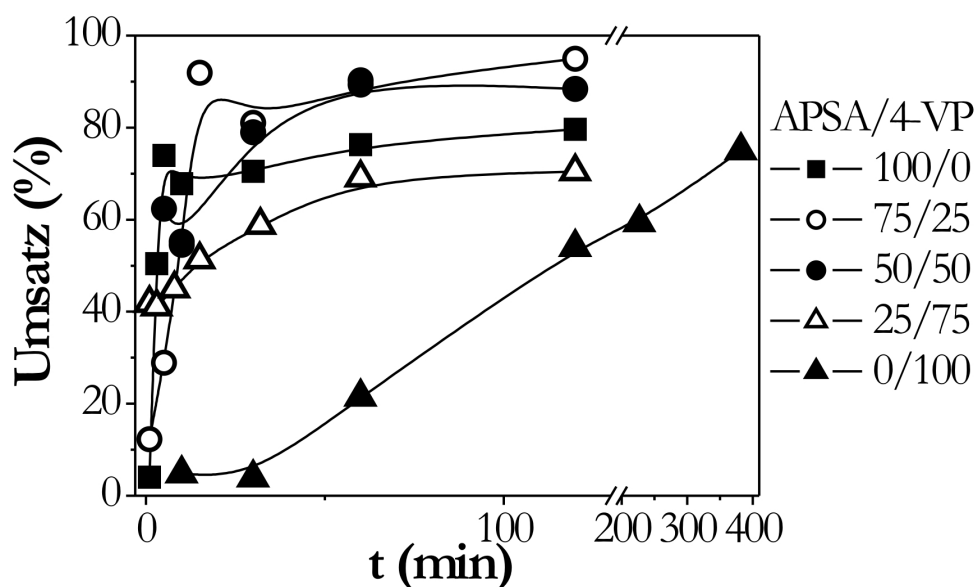


**Abb. 12:** Umsatz-Zeit-Verhalten der APSA/DAMA Copolymerisation bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-%. (SW 216, SW 219, SW 223, SW 229, SW 233)

Ein deutlicher Unterschied tritt bei der Reaktivität von DAMA im Fall der Homo- und Copolymerisation auf. Die Homopolymerisation verläuft noch langsamer als bei 1-VIm, nach sechs Stunden ist ein Umsatz von knapp 50 % erreicht. Die Copolymerisationen mit APSA verlaufen allerdings deutlich schneller als bei P(APSA-*co*-1-VIm). Bereits nach 15 bis 20 Minuten sind die Grenzümsätze erreicht, selbst bei einer Monomermischung mit 75 mol-% DAMA.

## 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 4-Vinylpyridin

Für die Homo- und Copolymerisation von APSA und 4-VP finden sich in Abb. 13 ähnliche Ergebnisse wie für die beiden vorherigen Systeme.



**Abb. 13:** Umsatz-Zeit-Verhalten der APSA/4-VP Copolymerisation bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-%. (SW 206, SW 209, SW 229, SW 238, SW 278)

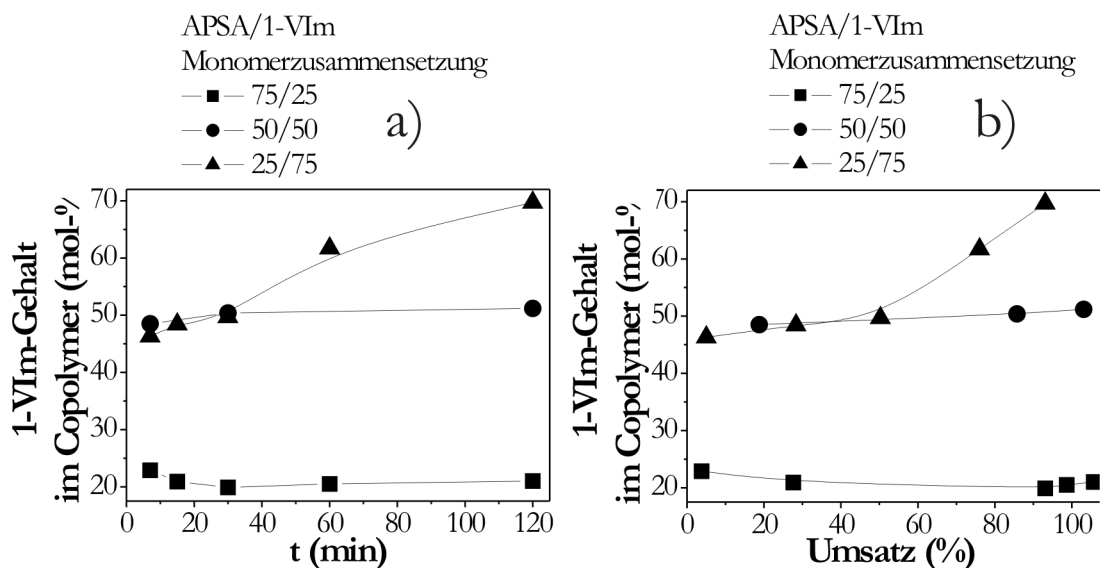
Auffällig sind jedoch die sehr hohen Umsätze in den ersten Minuten der Reaktion für die Monomergemische mit 50 und 75 mol-% 4-VP. Für die ersten drei Datenpunkte (bis einschließlich 8 Minuten) bei 75 mol-% 4-VP handelt es sich bei

der ausgefällten Substanz um Monomergemisch, bzw. ein festes Aggregat aus APSA und 4-VP. Dies wird bei der Untersuchung der Proben im PAS-FTIR sichtbar. Die Spektren zeigen schärfere (für einzelne Moleküle typische) Peaks sowie Banden, die durch die Schwingungen der Doppelbindung hervorgerufen werden. Ebenso spiegelt der erste Datenpunkt bei 50 mol-% 4-VP kein reines Copolymer wieder. Es sind Monomerreste im Spektrum erkennbar, was den hohen Anfangswert und das darauffolgende Absinken im Umsatz - dann mit reinem Copolymer - erklärt (PAS-FTIR-Spektren siehe Anhang). Diese Werte können also nicht in die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgenommen werden, womit auch für das System APSA/4-VP ein Absinken von Grenzumsatz und Reaktionsgeschwindigkeit bei der Copolymerisation eintritt, wenn der Anteil an basischem Monomer in Reaktionsgemisch zunimmt.

### **4.3.2 Zusammensetzung der Copolymere**

#### **2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 1-Vinylimidazol**

Der Einbau von 1-VIm in den Copolymeren lässt sich via Elementaranalyse verfolgen. In Abb. 14 sind sowohl der Verlauf der Copolymerzusammensetzung über die Reaktionszeit als auch über den Umsatz dargestellt.

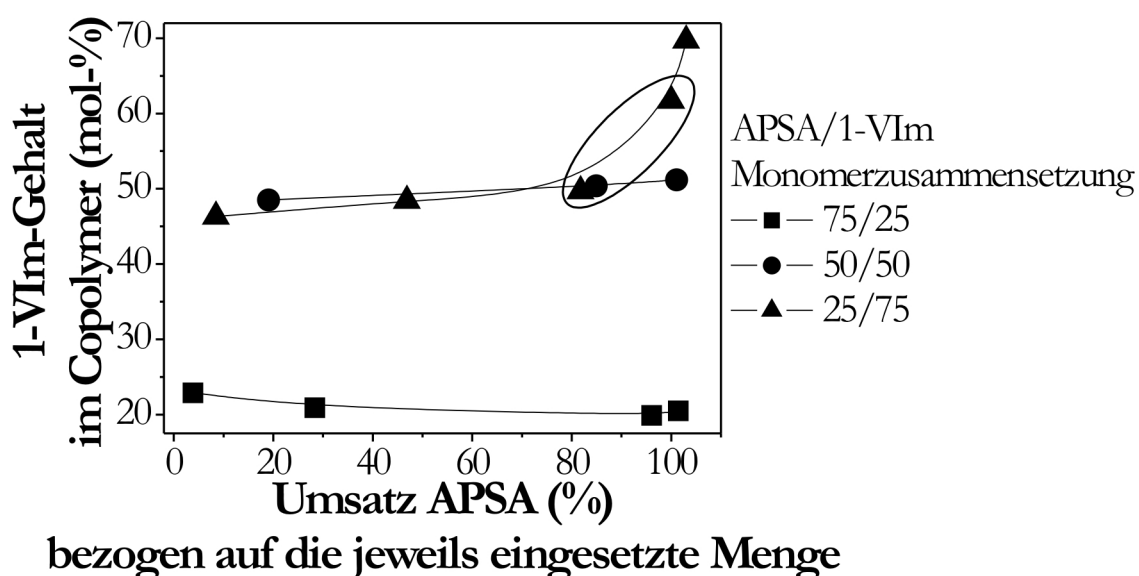


**Abb. 14:** Gehalt von 1-VIm im APSA/1-VIm-Copolymer bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-% zu Beginn der Reaktion; Veränderung des 1-VIm-Gehalts im Copolymer a) in Bezug auf die Reaktionszeit, b) in Bezug auf den Umsatz. (SW 200, SW 201, SW 235)

Der Gehalt von 1-VIm im Copolymer ist für 25 und 50 mol-% eingesetztes Monomer während der Reaktion weitestgehend konstant. Während das Copolymer aus dem 50/50-Gemisch die eingesetzten Mengenverhältnisse widerspiegelt, finden sich von den 25 mol-% eingesetztem 1-VIm nur 21 mol-% im Copolymer wieder. Erst wenn der Gehalt von 1-VIm sehr hoch ist, verlangsamt sich der Einbau. Bei 75 mol-% eingesetztem 1-VIm liegt der Gehalt im Copolymer zunächst bei etwa 50 mol-% und steigt dann auf bis zu 70 mol-%. Diese Verzögerung des Einbaus ist mit der niedrigeren Reaktivität des 1-VIm zu begründen, die bei einem hohen Anteil des basischen Monomers deutlich hervortritt. Die Copolymerisationsparameter von APSA und 1-VIm betragen in Ethanol bei 60 °C  $r_{\text{APSA}}=0,3$  und  $r_{1\text{-VIm}}=0,03$ .<sup>[154]</sup> Auch wenn die Lösungspolymerisation nicht auf die Polymerisation in inverser Miniemulsion übertragbar ist, zeigt es doch, dass 1-VIm tendenziell besser copolymerisiert als homopolymerisiert. Zunächst findet die Copolymerisation mit APSA statt, bis



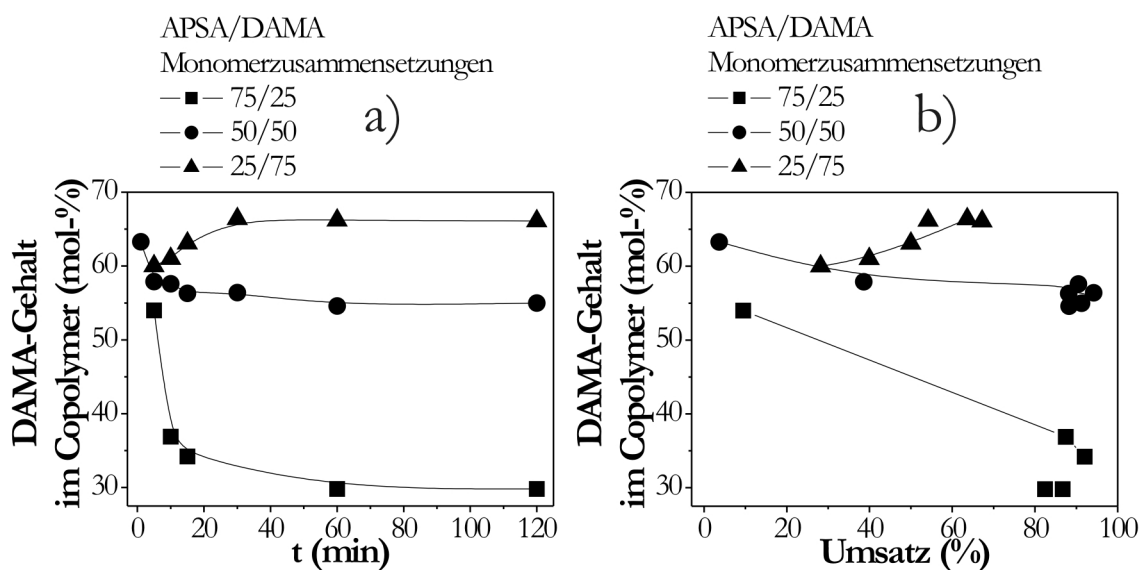
dieses verbraucht ist. Eine Darstellung wie in Abb. 15, bezogen auf den relativen Umsatz von APSA verdeutlicht diesen Punkt besser: Zunächst entsteht ein Copolymer mit nahezu gleichen Teilen an APSA und 1-VIm. Erst wenn kein APSA, das bei einem Monomerverhältnis von 25/75 mol-% im Unterschuss eingesetzt wird, mehr vorhanden ist, überwiegt der Einbau des 1-VIm und dessen Anteil steigt an.



**Abb. 15:** Gehalt von 1-VIm im APSA/1-VIm-Copolymer bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-% zu Beginn der Reaktion, bezogen auf den Umsatz der jeweils eingesetzten Menge APSA. (SW 200, SW 201, SW 235)

## 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 2-Dimethylaminoethylmethacrylat

Für die Copolymerisation von APSA und DAMA zeigt sich in Abb. 16 a) eine Änderung des DAMA-Gehalts innerhalb der ersten 30 Minuten. Danach sind die Werte weitestgehend konstant. In Abb. 16 b) wird deutlich, dass diese Konstanz darin begründet liegt, dass schnell hohe Umsätze erreicht werden und die Copolymerzusammensetzung sich daher nur geringfügig ändert.



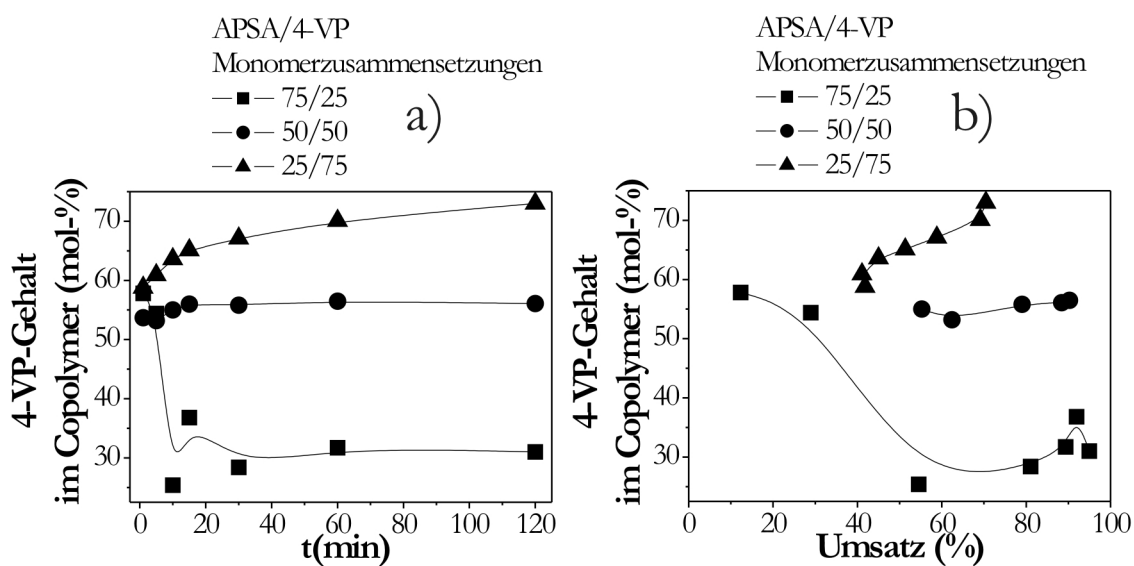
**Abb. 16:** Gehalt von DAMA im APSA/DAMA-Copolymer bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-% zu Beginn der Reaktion; Veränderung des DAMA-Gehalts im Copolymer a) in Bezug auf die Reaktionszeit, b) in Bezug auf den Umsatz. (SW 216, SW 219, SW 223)

Beim Einsatz von 50 mol-% DAMA im Monomergemisch sinkt der Gehalt im Copolymer von 63 mol-% schnell auf Werte zwischen 55 und 57 mol-%. Auch beim Einsatz von 25 mol-% DAMA findet sich ein höherer Gehalt von 30 mol-% im Copolymer wieder. Zu Beginn der Polymerisation ist sogar ein Gehalt von 54 mol-% DAMA im Copolymer messbar. Dies weist zusammen mit der hohen Reaktionsgeschwindigkeit darauf hin, dass die Protonierung im Gemisch mit APSA einen großen Einfluss auf die Reaktivität des DAMA hat. Dies ist sicherlich auch für 1-VIm der Fall, jedoch tritt es dort nicht so deutlich heraus. Wenn APSA wie in den o. g. Fällen in der gleichen Menge oder im Überschuss vorhanden ist, wird ein großer Anteil des vorhandenen DAMA protoniert. Dies scheint die Reaktivität und damit den Einbau im Copolymer zu fördern. Ist DAMA im Überschuss mit 75 mol-% eingesetzt, so kann das vorhandene APSA nur einen geringeren Teil des DAMA protonieren und der Einbau erfolgt langsamer. Auch wird nur ein Gehalt von 66 mol-% DAMA im Copolymer erreicht.

Die Monomergehalte der Copolymere nach Abschluss der Reaktion weichen von den Anfangsgehalten ab. Dies liegt an den unvollständigen Polymerisationen nach 120 Minuten Reaktionszeit. Wie in Abschnitt 4.3.1 besprochen, führt eine Erniedrigung der APSA-Konzentration im Monomergemisch zu einer Abnahme der Grenzümsätze. Dies gilt für alle verwendeten Monomersysteme.

## 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 4-Vinylpyridin

Für das System APSA/4-VP lässt sich in Abb. 17 ein ähnlicher Verlauf des Einbaus von 4-VP im Copolymer beobachten wie für das System APSA/DAMA.



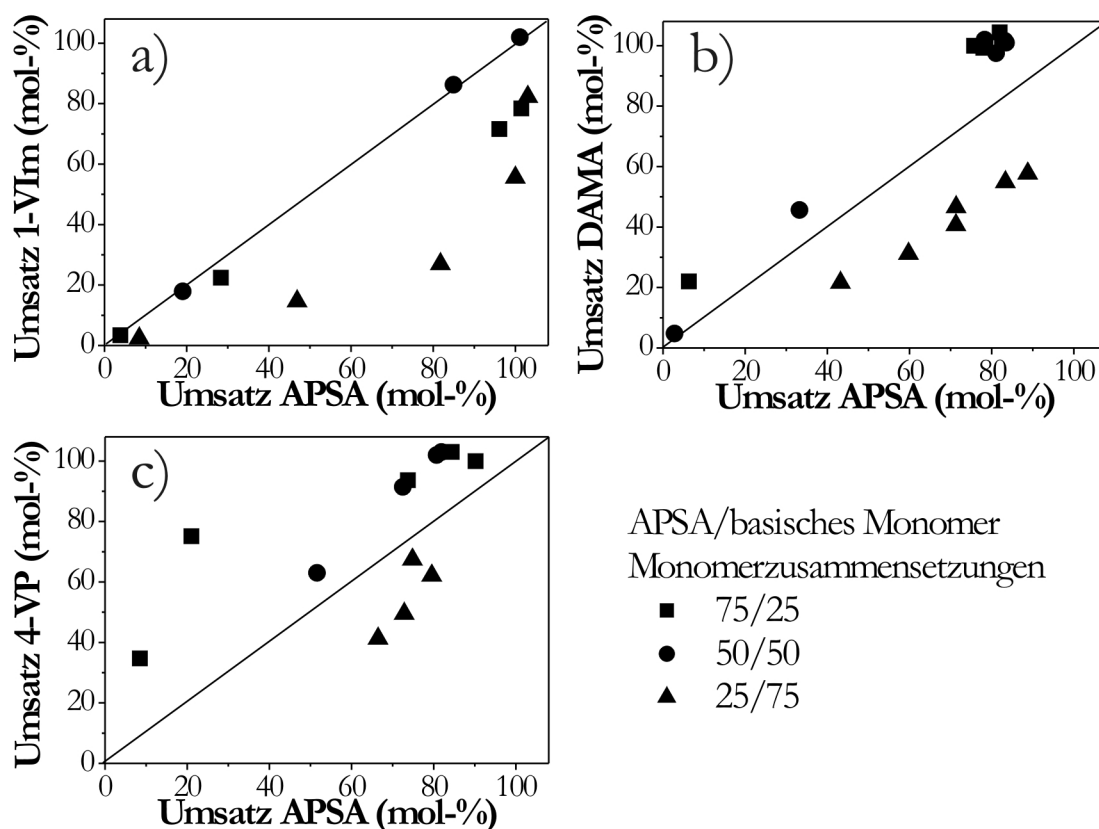
**Abb. 17:** Gehalt von 4-VP im APSA/4-VP-Copolymer bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-% zu Beginn der Reaktion; Veränderung des 4-VP-Gehalts im Copolymer a) in Bezug auf die Reaktionszeit, b) in Bezug auf den Umsatz. (SW 206, SW 209, SW 278)

Auch hier liegen die 4-VP-Gehalte der Endprodukte mit 31 und 56 mol-% über dem eingesetzten Anteil von 25 bzw. 50 mol-%. Auch bei der Copolymerisation

des Systems APSA/4-VP 25/75 findet sich wie mit DAMA ein Anstieg des Gehalts des basischen Monomers im Copolymer, wobei auch hier mit 73 mol-% im Endprodukt der eingegebene Gehalt nicht erreicht wird.

### **Molare Umsätze**

Eine gute Übersicht über Unterschiede des zeit- und umsatzabhängigen Einbaus basischen Monomers in das Copolymer bietet die Auftragung der molaren Umsätze des jeweiligen basischen Monomers über den molaren Umsätzen von APSA in Abb. 18. Die Diagonale stellt den Verlauf der Umsätze bei streng alternierendem Einbauverhalten dar.



**Abb. 18:** Vergleich der einzelnen molaren Umsätze der beiden Comonomere während der Copolymerisation bei verschiedenen Monomerzusammensetzungen in mol-% zu Beginn der Reaktion, für die Systeme a) APSA/1-VIm, b) APSA/DAMA und c) APSA/4-VP. Der Umsatz ist auf die jeweilige eingesetzte Menge der Monomere bezogen. (SW 200, SW 201, SW 206, SW 209, SW 216, SW 219, SW 223, SW 235, SW 278)

Für das System APSA/1-VIm wird dieses Verhalten bei äquimolarem Verhältnis der Monomere gut eingehalten. Bei einem eingesetzten Verhältnis von APSA/1-VIm 75/25 mol-% ist zwar noch ein annähernd linearer Verlauf zu beobachten, jedoch weicht er mit steigenden Umsätzen immer weiter vom alternierenden System ab. Das im Unterschuss eingesetzte 1-VIm wird nicht vollständig umgesetzt, während gleichzeitig P(APSA) gebildet werden muss, da das gesamte APSA verbraucht wird. Die geringere Reaktivität zeigt sich noch stärker bei einem eingesetzten APSA/1-VIm-Verhältnis von 25/75 mol-%. In

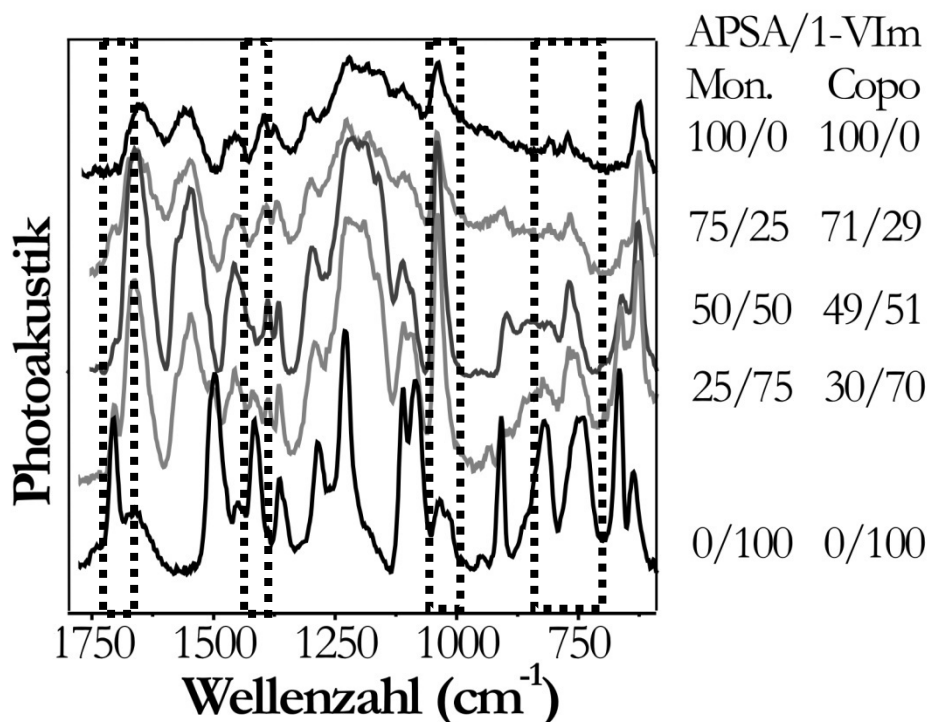
Korrespondenz mit den Abb. 14 und 15 ist zunächst nur eine schwache Umsatzzunahme für 1-VIm zu verzeichnen. Das im Überschuss vorliegende 1-VIm wird konstant in das Copolymer eingebaut. Erst nachdem APSA vollständig verbraucht ist, erhöht sich der Umsatz schlagartig durch die Homopolymerisation des restlichen 1-VIm, was jedoch auch in diesem Fall nicht vollständig umgesetzt wird.

Die Umsätze für die Copolymere APSA/DAMA (Abb. 18 b)) und APSA/4-VP (Abb. 18 c)) weichen von den vorher beschriebenen ab. Für beide Monomerpaare wird bei 75 und 50 mol-% APSA schneller das basische Monomer in das Copolymer eingebaut. Am Ende der Copolymerisationen ist es in diesen Fällen ein Teil des APSA, das nicht umgesetzt wird. Die Reaktionen mit DAMA verlaufen sehr schnell und es ist daher kein konsequenter Anstieg zu beobachten. Werden DAMA und 4-VP im Überschuss eingesetzt (Verhältnis 25/75 mol-%), verlangsamt sich auch hier der Einbau des jeweiligen basischen Monomers und weder DAMA und 4-VP noch APSA werden vollständig umgesetzt. Anders als bei dem Monomerpaar APSA/1-VIm stehen die Umsätze bei diesem Verhältnis in einer linearen Abhängigkeit zueinander, d.h. DAMA und 4-VP werden während der Reaktion mit einer konstanten Rate in das Copolymer eingebaut.

### 4.3.3 FTIR-Analyse

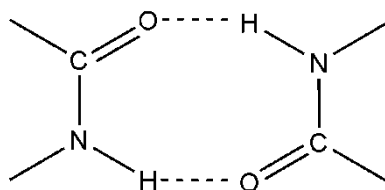
#### 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 1-Vinylimidazol

Die Copolymerzusammensetzung kann neben der Elementaranalyse auch qualitativ in PAS-FTIR-Spektren (Beschreibung der Messmethode siehe Abschnitt 3.3.1) dargestellt werden. Abb. 19 zeigt einen Ausschnitt mit typischen Absorptionsbanden für die Homo- und Copolymere von APSA und 1-VIm unterhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Bei höheren Wellenzahlen finden sich hauptsächlich Banden von C-H-Schwingungen, die zudem von breiten OH- und NH-Banden überlagert werden.



**Abb. 19:** Ausschnitt von PAS-FTIR Spektren der APSA/1-VIm-Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Monomermischung und Copolymerzusammensetzung sind in der Legende in mol-% angegeben. (SW 200, SW 201, SW 229, SW 231, SW 235)

Auffällig ist das schlechte Verhältnis des Signal-Rausch-Verhaltens beim Spektrum von P(APSA). Dies ist ein weiteres Indiz für die Bindung von Wasser im Polymer, das nicht mehr durch Vakuumtrocknung entfernt werden kann. Die Sulfonsäuregruppen des APSA wechselwirken über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser.<sup>[154]</sup> Mit zunehmendem Anteil an 1-VIm ist weniger Wasser im Polymer eingelagert und die Spektren sind klarer. In weiten Teilen überlagern sich die Absorptionsbanden von APSA und 1-VIm. Ein charakteristischer Peak ist u.a. der Doppelpeak bei 1540 und 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Dieser wird durch die Valenzschwingung der C=O-Bindung der Amidgruppe im APSA hervorgerufen. Die Absorption bei kleineren Wellenzahlen findet statt, wenn zwei Amidgruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen in einer cyclischen Form auftreten (s. Schema 13).<sup>[161]</sup>



**Schema 13:** *Cyclische Form der Amidgruppe von APSA.*

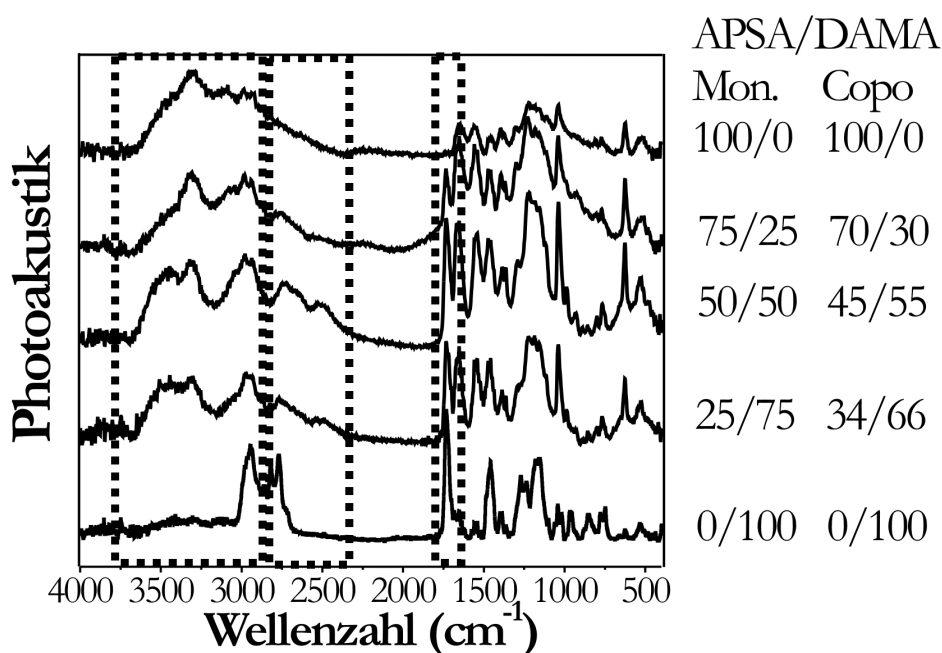
1-VIm besitzt einige Peaks, die den Copolymerspektren mit steigendem 1-VIm-Gehalt auch stärker hervortreten und nicht überlagert werden:<sup>[161, 162]</sup>

1700 cm <sup>-1</sup>	C=N Streckschwingung
1400 cm <sup>-1</sup>	C-H-Deformationsschwingung der Doppelbindung im Ring in der Ebene
1100/1080 cm <sup>-1</sup>	C-N Streckschwingung
820/740 cm <sup>-1</sup>	C-H-Deformationsschwingungen der Doppelbindung im Ring, „out-of-plane“

### **2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 2-Dimethylaminoethylmethacrylat**

Bei den Spektren für APSA und DAMA ist ein besonders charakteristischer Peak hervorzuheben. Bei 1732 cm<sup>-1</sup> liegt die Absorptionsbande der Carbonylgruppe (hier in einer Estergruppe) des DAMA, wie in Abb. 20 zu sehen ist. Somit hebt sie sich gut vom benachbarten Doppelpeak der APSA-Carbonylgruppe (in einer Amidgruppe) ab. Durch die nebeneinanderliegenden prägnanten Peaks lässt sich auf einen Blick eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung der Copolymere machen. Mit wachsendem DAMA-Anteil im Copolymer wächst auch dessen Carbonylpeak im Vergleich zum APSA-Doppelpeak.





**Abb. 20:** PAS-FTIR Spektren der APSA/DAMA-Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Monomermischung und Copolymerzusammensetzung sind in der Legende in mol-% angegeben. (SW 216, SW 219, SW 223, SW 229, SW233)

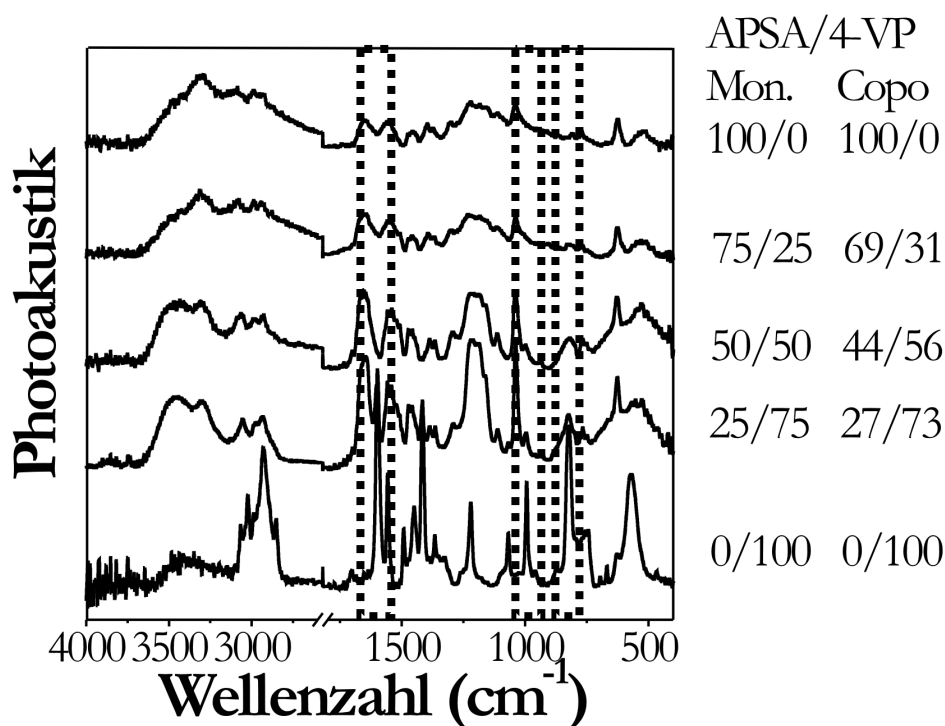
Da DAMA im Vergleich zu 1-VIm und 4-VP eine starke Base ist, lässt es sich besonders gut protonieren. Die relative Basizität der Monomere wird ersichtlich wenn APSA mit jeweils gleichen Mengen DAMA, 1-VIm und 4-VP versetzt wird. Der pH-Wert nimmt dann in der Reihenfolge DAMA>4-VP≈1-VIm ab. Die unterschiedlichen Protonierungsgrade aufgrund der Zusammensetzung und das damit verbundene Verhältnis von Protonen (des APSA) und zu protonierendem DAMA, können im PAS-FTIR qualitativ sichtbar gemacht werden. Die breite Bande im Bereich von 2300 bis 2700  $\text{cm}^{-1}$  wird durch die Anregung der protonierten tertiären Aminogruppe des DAMA hervorgerufen. Sie ist besonders ausgeprägt bei einem äquimolaren Verhältnis der eingesetzten Monomere. In diesem Fall kann (zumindest theoretisch) jedes deprotonierte APSA-Molekül ein DAMA-Molekül protonieren. Bei einem molaren Verhältnis von 75/25 oder 25/75

bei APSA/DAMA liegt entweder eine im Vergleich geringere absolute Menge protonierten DAMAs vor (75/25) oder nur wenig DAMA kann protoniert werden, da APSA im Unterschuss vorliegt (25/75). In den beiden letzten Fällen sind die Banden wie erwartet schwächer. Diese Abstufungen können in den PAS-FTIR-Spektren mit 1-VIm und 4-VP nicht sichtbar gemacht werden. Die Basizität dieser Monomere reicht offenbar nicht aus, um einen deutlichen Unterschied in der Protonierung bei verschiedenen Mengen an verfügbaren Protonen hervorzurufen.

Im Bereich höherer Wellenzahlen von 2800 bis 3700  $\text{cm}^{-1}$  herrschen sehr breite Banden vor, die durch die Streckschwingungen der OH- und NH-Gruppen des APSA und inter- und intramolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden. Doch mit Zunahme des DAMA-Gehalts schwächt sich diese Überlagerung ab und Banden wie die der Streckschwingung der N-CH<sub>3</sub>-Gruppe von DAMA bei 2800  $\text{cm}^{-1}$  treten deutlicher hervor.

## **2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 4-Vinylpyridin**

In den Spektren der APSA/4-VP-Copolymere werden die Peaks des 4-VP stark von den breiten Banden des APSA überlagert. Bei einem Anteil von 56 mol-% 4-VP im Copolymer können in Abb. 21 ein schwacher Peak bei 830  $\text{cm}^{-1}$  für die C-H-Deformationsschwingung im Pyridinring und ein Schulterpeak bei 992  $\text{cm}^{-1}$  für C=C- und C=N-Deformationsschwingungen innerhalb der Ringebene identifiziert werden. Erst bei einem Gehalt von 73 mol-% 4-VP wird bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  ein Schulterpeak sichtbar, der von der Streckschwingung des Pyridinrings herrührt. Die für das Monomergemisch APSA/DAMA beschriebenen Veränderungen der Banden im höherwertigen Wellenzahlbereich treffen auch für die APSA/4-VP-Copolymere zu.

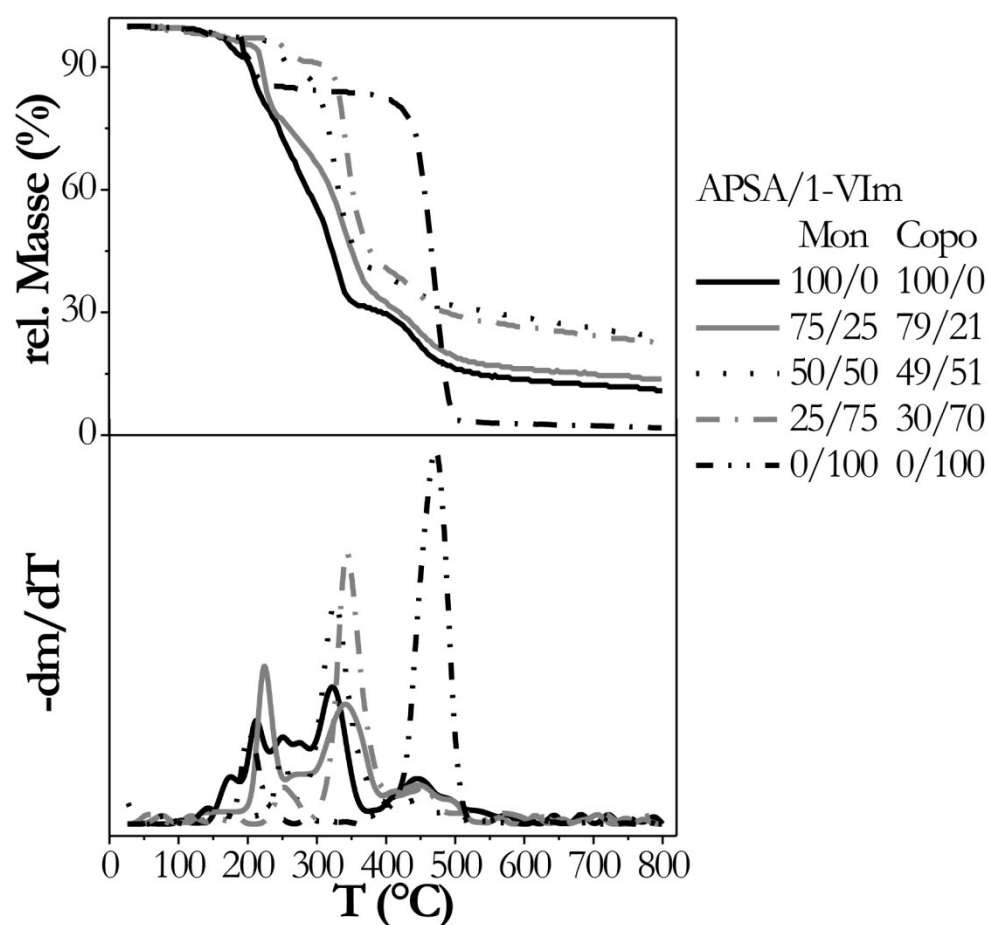


**Abb. 21:** PAS-FTIR Spektren der APSA/4-VP-Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Monomermischung und Copolymerzusammensetzung sind in der Legende in mol-% angegeben. (SW 206, SW 209, SW 229, SW 238, SW 278)

#### 4.3.4 Thermogravimetrische Analyse der Polymere

##### 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 1-Vinylimidazol

Die thermogravimetrische Analyse lässt durch den Vergleich der Zersetzung der Polymere Rückschlüsse auf deren Zusammensetzung zu. Abb. 22. zeigt den Masseverlust in Abbaukurven der Homo- und Copolymere von APSA und 1-VIm, sowohl durch den Verlust der relativen Masse als auch in differenzierter Form.



**Abb. 22:** Thermogravimetrische Kurven von APSA/1-VIm-Copolymeren mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Monomermischung und Copolymerzusammensetzung sind in der Legende in mol-% angegeben. (SW 200, SW 201, SW 229, SW 231, SW 235)

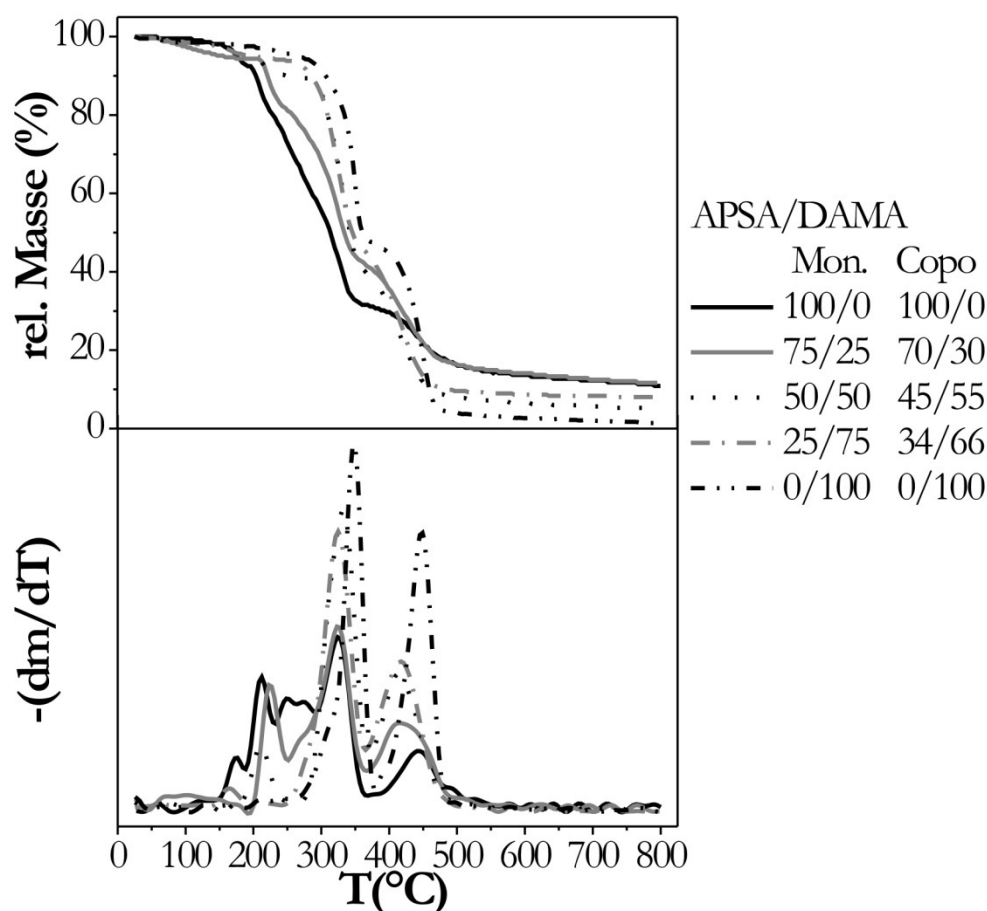
Bei Betrachtung der Homopolymere zeigt P(APSA) eine breite Zersetzungsspanne. Der Abbau des Polymers beginnt bereits bei 150 °C und zieht sich bis 500 °C hin, mit Hauptabbaustufen bei 200 und 360 °C. Dieser schrittweise Abbau lässt sich auf den aufeinanderfolgenden Verlust der Sulfonsäuregruppe, der Amidfunktion und der Hauptkette zurückführen.<sup>[163]</sup> Selbst bei 800 °C ist noch ein nicht abbaubarer Rückstand vorhanden. Elementaranalysen dieser Rückstände verschiedener P(APSA) zeigen einen erhöhten Kohlenstoffanteil und eine Abnahme des Schwefelgehalts. Dies unterstützt ebenfalls die Vorstellung des

schrittweisen Polymerabbaus, da die schwefelhaltigen Seitenketten bereits zersetzt sind. Ein Teil der stabileren Hauptkette bleibt jedoch erhalten. P(1-VIm) dagegen wird nahezu vollständig in einem einzigen Abbauschritt bei 470 °C zersetzt. Die Zersetzungstemperaturen der Copolymere mit verschiedenen Zusammensetzungen liegen zwischen denen der Homopolymere. Sie weisen einen Abbau in drei Schritten auf, die zwischen 220 bis 250 °C, 320 bis 350 °C und 440 bis 455 °C liegen. Die Zersetzung im Bereich zwischen 300 und 400 °C ist besonders ausgeprägt, da dort sowohl ein Teil des APSA als auch des 1-VIm in seiner protonierten Form abgebaut wird. Die Imidazolringstruktur wird durch die positive Ladung destabilisiert und dies erzeugt eine niedrigere thermische Stabilität (siehe auch Abschnitt 4.5.1).<sup>[163]</sup> Nur ein kleiner Teil des 1-VIm bleibt unprotoniert und zersetzt sich bei Temperaturen über 400 °C. Die höhere thermische Stabilität des 1-VIm wird auf die Copolymere übertragen. Je mehr 1-VIm im Copolymer eingebaut ist, desto höher sind die Abbautemperaturen innerhalb der Zersetzungsstufen.

Obwohl das Homopolymer P(1-VIm) nahezu vollständig abgebaut wird, steigt der Anteil des nicht zersetzbaren Feststoffs im Copolymer mit steigendem 1-VIm-Anteil. Die Elementaranalyse dieser Reste zeigt einen Rückgang des Schwefelgehalts und auch des Stickstoffgehalts, letzteres aber nicht in dem Maße, wie es für eine komplette Zersetzung der APSA-Seitenkette zu erwarten wäre. Die instabile Sulfonsäuregruppe wird daher immer noch sehr gut zersetzt, allerdings scheinen sich durch die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen des sauren APSA und des basischen 1-VIm im Copolymer sehr temperaturbeständige Aggregate auszubilden, wie sie für die Homopolymere nicht möglich sind.

### **2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 2-Dimethylaminoethylmethacrylat**

Für P(DAMA) und die Copolymere aus APSA und DAMA zeigen sich in Abb. 23 andere Charakteristika beim Abbau der Polymer als für APSA/1-VIm.



**Abb. 23:** Thermogravimetrische Kurven von APSA/DAMA-Copolymeren mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Monomermischung und Copolymerzusammensetzung sind in der Legende in mol-% angegeben. (SW 216, SW 219, SW 223, SW 229, SW233)

Das Methacrylat P(DAMA) ist im Vergleich zu P(1-VIm) deutlich thermisch instabiler. Der Abbau von P(DAMA) erfolgt in zwei Stufen bei 350 und 450 °C. Dies legt einen aufeinanderfolgenden Abbau von Seitenkette und Hauptkette wie bei APSA nahe. Die Zersetzung der APSA/DAMA-Copolymere findet wie bei 1-VIm im Temperaturbereich der Zersetzungen der Homopolymere statt. Der Gehalt an APSA im Copolymer ist qualitativ sehr gut an der Zersetzungsstufe zwischen 200 und 250 °C abzulesen. Je weniger APSA enthalten ist, desto kleiner wird der Peak in diesem Bereich. Das Zersetzungsprofil der Copolymere geht mit

sinkendem APSA-Gehalt vom dreistufigen Abbau (wie P(APSA)) in den zweistufigen (wie P(DAMA)) über.

Die Mengen des Rests der Copolymere, der sich auch bei 800 °C nicht zersetzt, liegen zwischen 11 % des P(APSA) und dem nahezu vollständigen Abbau von P(DAMA). Anders als bei den Copolymeren aus APSA und 1-VIm entstehen keine stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der Seitenketten, so dass die verbleibende Masse nur von den Anteilen des thermisch stabileren APSA im Copolymer abhängt.

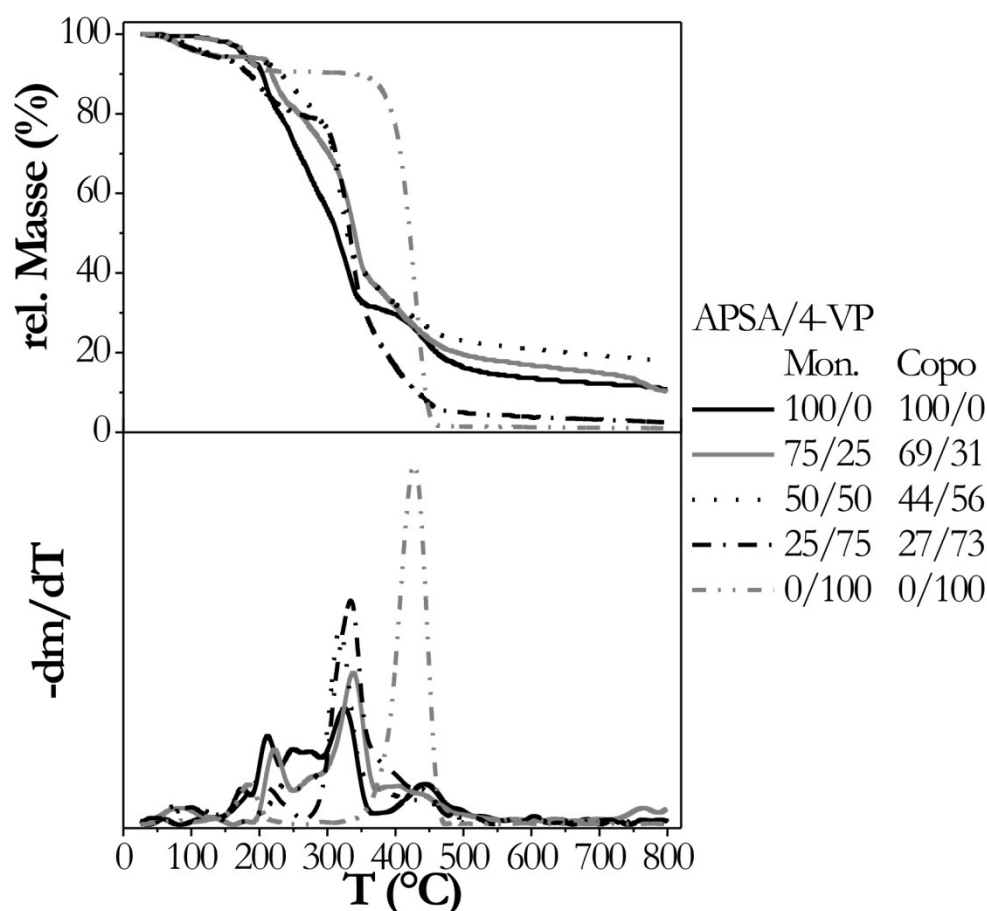
## **2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure und 4-Vinylpyridin**

Beim Abbau von P(4-VP) zeigt sich in Abb. 24 wiederum eine nahezu vollständige Zersetzung des basischen Polymers in einem Schritt. Im Vergleich mit der Zersetzung von P(1-VIm), P(DAMA) und P(APSA) kann man verallgemeinern, dass Polymere mit einer ringförmigen Seitengruppe homogener abgebaut werden als diejenigen, die eine lineare Seitenkette besitzen. Auf die absolute thermische Stabilität der basischen Polymere hat die Art der Seitengruppe jedoch keinen Einfluss, sie alle sind im Bereich um 500 °C abgebaut.

Bei einem Gehalt von 31 bzw. 56 mol-% 4-VP tritt bezüglich des Rückstands ein ähnlicher Effekt auf wie für 1-VIm. Die Menge an nicht zersetztem Material steigt mit zunehmendem 4-VP-Anteil auf bis zu 19 % an, wenn auch nicht so stark wie mit 1-VIm. Für einen großen Überschuss an 4-VP von 73 mol-% im Copolymer gilt dieses Verhalten nicht mehr, hier kommt es zu ähnlichen Abbaugraden wie beim Homopolymer von 4-VP. Ein Grund für das unterschiedliche Abbauverhalten der 1-VIm- und 4-VP Copolymere kann der Protonierungsgrad des eingebauten basischen Monomers sein. Ein Anhaltspunkt dafür ist der pH-Wert der wässrigen Monomerphase bei der Präparation der inversen Miniemulsion. Während eine APSA/1-VIm-Mischung von 25/75 mol-% einen pH-Wert im sauren Milieu aufweist (5,6 bis 6,3), hat diese Mischung mit 4-

VP als basischem Monomer einen pH-Wert von 7,5 bis 8. Im System APSA/4-VP sind daher weniger Protonen (des APSA) frei in der wässrigen Lösung vorhanden sondern am Pyridinring des somit protonierten 4-VP gebunden. Dies führt zu einer Erhöhung des pH-Werts in dieser Lösung. Wie für 1-VIm gilt für 4-VP, dass die positive Ladung das Molekül destabilisiert (siehe Abschnitt 4.4.3), so dass es zu einem stärkeren Abbau des Copolymers kommt. Dieser Einfluss steht in Konkurrenz mit der stabilisierenden Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen von APSA und 4-VP. Daher ist die Erhöhung der Restmenge an Copolymer in diesem Fall auch kleiner als für APSA/1-VIm-Copolymere.





**Abb. 24:** Thermogravimetrische Kurven von APSA/4-VP-Copolymeren mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Monomermischung und Copolymerzusammensetzung sind in der Legende in mol-% angegeben. (SW 206, SW 209, SW 229, SW 238, SW 278)

#### 4.3.5 Fazit:

Im Abschnitt 4.3 wurde der Einfluss der Anfangszusammensetzung des Monomergemischs auf die Reaktion untersucht. Es zeigte sich, dass die Monomerzusammensetzung die Reaktivität und den Grenzümsatz der Reaktionen von APSA mit 1-VIm, DAMA und 4-VP stark verändert. Durch einen steigenden Gehalt an APSA verliefen die Reaktionen schneller und die Grenzümsätze, die aufgrund der niedrigen Reaktivität der basischen Monomere unter 100 % lagen, stiegen an. Dies liegt nicht allein an den separaten Reaktivitäten der einzelnen

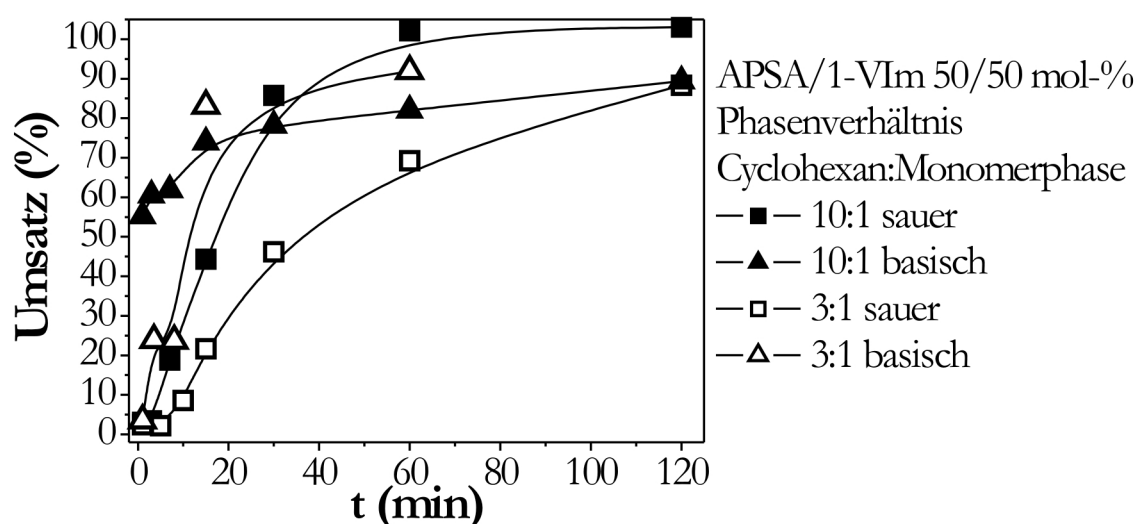
Komponenten. Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Protonierungsgrad der basischen Monomere, der vom eingesetzten Verhältnis APSA/basisches Monomer abhängt. Die Analyse der Copolymere zeigt, dass die Entwicklung der Zusammensetzung über die Reaktionszeit und die thermische Stabilität stark von dem Zusammenspiel der eingesetzten Monomere anhängt. Dies führte zu Unregelmäßigkeiten beim Einbau der Monomere in die Polymerkette, was durch die Auftragung der jeweiligen molaren Umsätze der beiden reagierenden Monomere visualisiert wurde. Eine genauere Betrachtung des pH-Wert-Einflusses findet daher im folgenden Kapitel statt.

#### **4.4 Einfluss des pH-Werts auf die Copolymerisation**

Bei den Versuchen, die den folgenden Ergebnissen zu Grunde liegen, wurde APSA mit dem jeweiligen basischen Monomer äquimolar eingesetzt. Der pH-Bereich wurde durch Zugabe von NaOH-Lösung eingestellt. Ohne Zugabe von NaOH erzeugt die äquimolare Monomerlösung ein saures Milieu. Durch die Zugabe des Natriumhydroxids werden sowohl APSA als auch die basischen Monomere beeinflusst. Je nach Menge der zugegebenen Base bildet ein Teil des APSA mit den Natriumkationen das Salz  $\text{Na}^+$ -APSA. KURENKOV et al. konnten für die wässrige Lösungspolymerisation von verschiedenen APSA-Salzen zeigen, dass das Gegenkation zum deprotonierten APSA durch Veränderung der inter- und intramolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen die Polymerisationsgeschwindigkeit verändert.<sup>[147, 148]</sup> So ist die Reaktivität des Na-Salzes höher als die der deprotonierten Form mit einem Proton als Gegenkation. Diese Feststellung lässt sich auf das System der inversen Miniemulsion übertragen, da in den Monomertröpfchen ebenfalls eine Lösungspolymerisation stattfindet. Für die basischen Monomere wird durch die Zugabe der starken Base NaOH (und später auch durch Zugabe der starken Säure HCl) der Protonierungsgrad verändert. Die Auswirkungen auf Reaktivität und Löslichkeit in den beiden Phasen der inversen Miniemulsion werden im Folgenden untersucht.

#### 4.4.1 Verschiedene Phasenverhältnisse

Eine Versuchsreihe soll zeigen, inwieweit die Vergrößerung der Monomerphase die Synthese der Copolymere beeinflusst bzw. die Partikelgrößen und die Stabilität der inversen Miniemulsion dies ermöglichen. In Abb. 25 werden die Umsätze unter sauren und basischen Bedingungen mit herkömmlichem Phasenverhältnis (10:1 Volumenverhältnis) und einer vergrößerten wässrigen Phase wie dargestellt. Bei der Änderung des Phasenverhältnisses bleibt die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere konstant, das heißt die Menge an Wasser als Lösungsmittel erhöht sich und die Konzentration der Monomere in der Wasserphase sinkt.

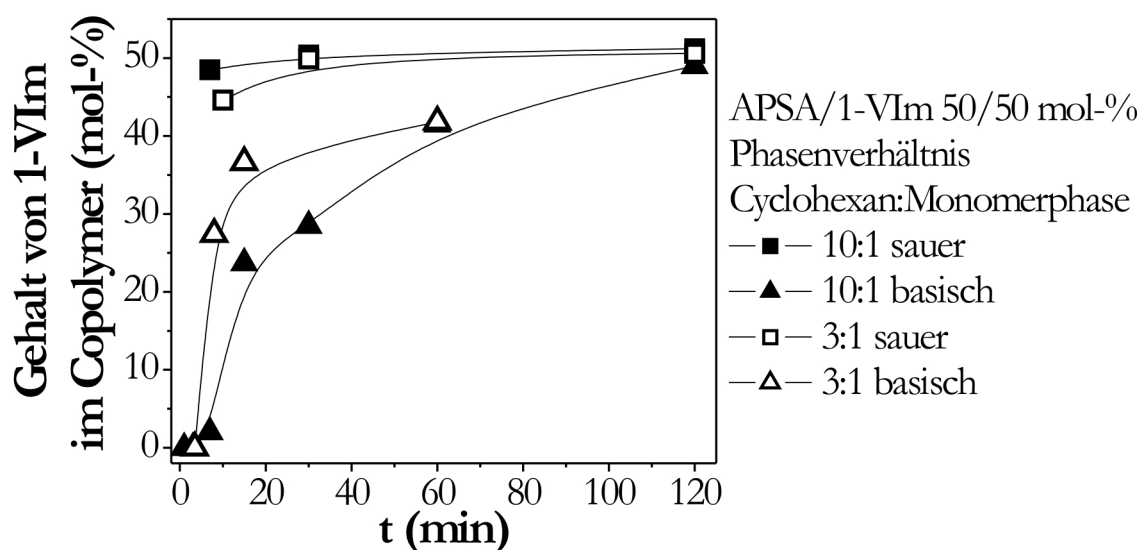


**Abb. 25:** Umsatz-Zeit-Verhalten für verschiedene Phasenverhältnisse und pH-Werte der Monomerphase. (SW 235, SW 270, SW 271, SW 304)

Für beide Phasenverhältnisse lässt sich eine Beschleunigung der Copolymerisation von sauren zu basischen Bedingungen feststellen. Jedoch verlaufen die Reaktionen langsamer bei einem Phasenverhältnis von 3:1. Da das Verhältnis von Monomer zum Initiator konstant geblieben ist, muss diese

Verlangsamung auf den Verdünnungseffekt in der Monomerphase zurückzuführen sein. Die Partikelgröße spielt ebenfalls eine Rolle, dies wird in Abb. 27 dargestellt.

Die Copolymerzusammensetzung wird vom Phasenverhältnis kaum beeinflusst. Der dominierende Faktor ist in beiden Fällen der pH-Wert der Monomerphase und nicht deren Volumenverhältnis (Abb. 26). Unter sauren Bedingungen ist der Gehalt an 1-VIm von Beginn an hoch, bei einem basischen pH-Wert erfolgt ein verzögerter Einbau. Letzterer erfolgt bei einem Phasenverhältnis von 3:1 schneller, was zum einen an der besseren Löslichkeit von 1-VIm in einer größeren Wasserphase liegt, zum anderen kann das in die Cyclohexanphase ausgetretene 1-VIm schneller in die größere wässrige Phase eintreten. Die Zusammensetzung der Produkte nach 120 Minuten Reaktionszeit sind annähernd gleich.

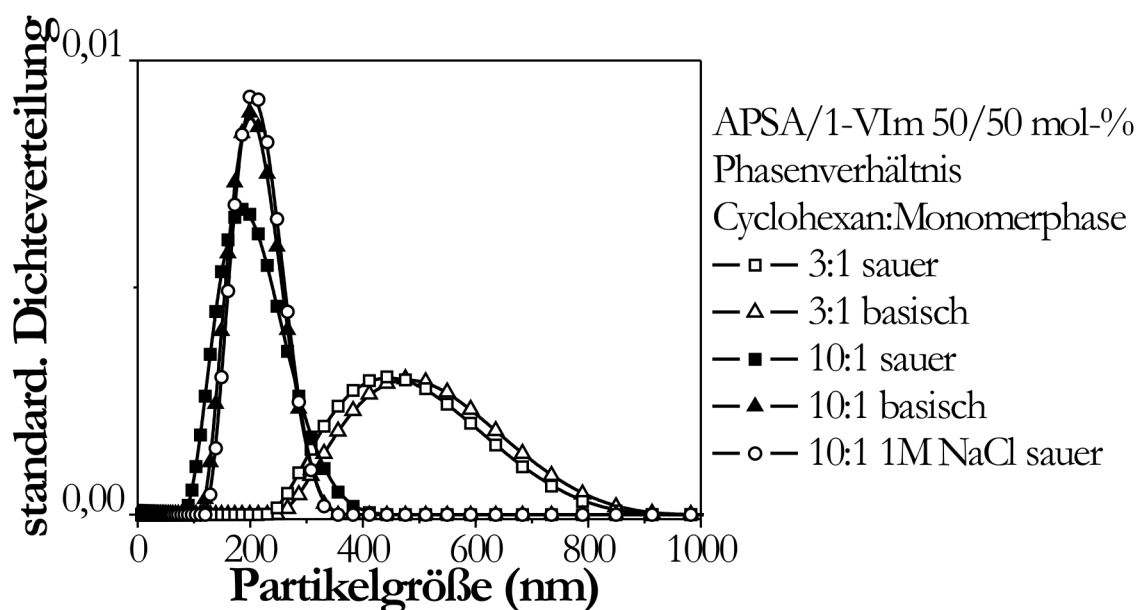


**Abb. 26:** Copolymerzusammensetzung für verschiedene Phasenverhältnisse und pH-Werte der Monomerphase. (SW 235, SW 270, SW 271, SW 304)

Die Partikelgrößenverteilungen für verschiedene Phasenverhältnisse und pH-Werte sowie mit und ohne NaCl-Zugabe sind in Abb. 27 dargestellt. Es wird

deutlich, dass die Zugabe eines speziellen Lipophobs wie NaCl im Fall der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche keine bedeutende Änderung der Partikelgrößen hervorruft. Die Verteilung ist wie unter basischen Bedingungen – NaOH wirkt ebenfalls als Lipophob – nur minimal enger als unter sauren Bedingungen, die mit reinem Wasser gebildet werden. Dies zeigt, wie die Ergebnisse aus Abschnitt 4.4.2, dass ein zusätzliches Lipophob nicht nötig ist, um die Stabilität der inversen Miniemulsion während der Reaktion und teilweise darüber hinaus zu verbessern.

Die Vergrößerung der wässrigen Phase hingegen beeinflusst die Partikelgrößenverteilung stark. Das Maximum der Partikelgrößen verschiebt sich von etwa 200 zu 480 nm und die Breite der Verteilung ist mehr als verdoppelt. Auch in diesem Fall ist der Einfluss der „Lipophobs“ NaOH bei den basischen Bedingungen unbedeutend.

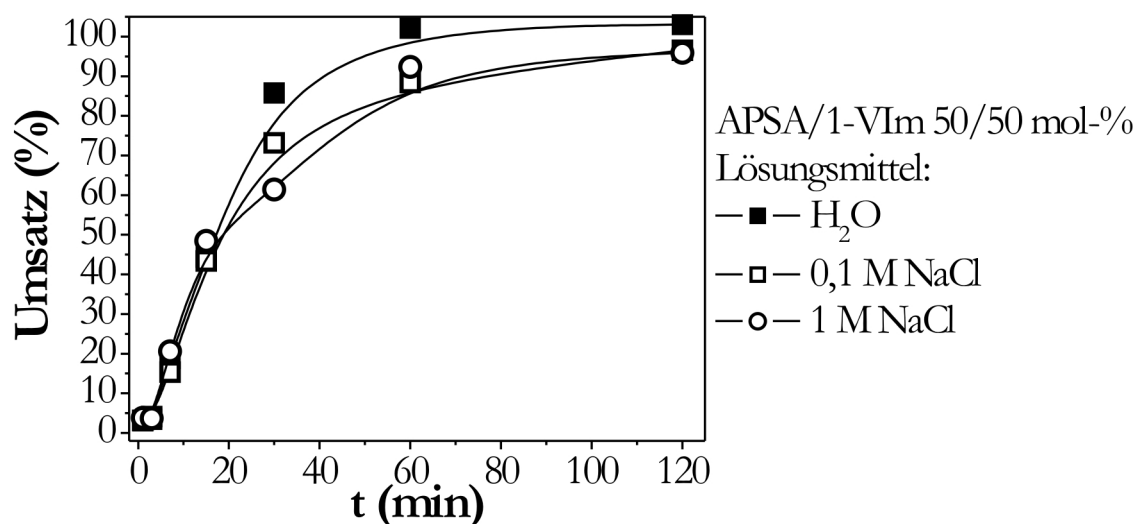


**Abb. 27:** Partikelgrößenverteilungen für verschiedene Phasenverhältnisse, pH-Werte und NaCl-Konzentrationen der Monomerphase. (SW 194, SW 235, SW 270, SW 271, SW 304)

Es zeigt sich, dass das Phasenverhältnis von Cyclohexan:Monomerphase von 10:1 sich als geeigneter für die Reaktion erweist. Auch wenn die Copolymerisation bei einem Phasenverhältnis von 3:1 langsamer verläuft und somit besser das Umsatz-Zeit-Verhalten untersucht werden kann, sind die großen Partikel und vor allem die breite Verteilung der Partikelgrößen unerwünscht.

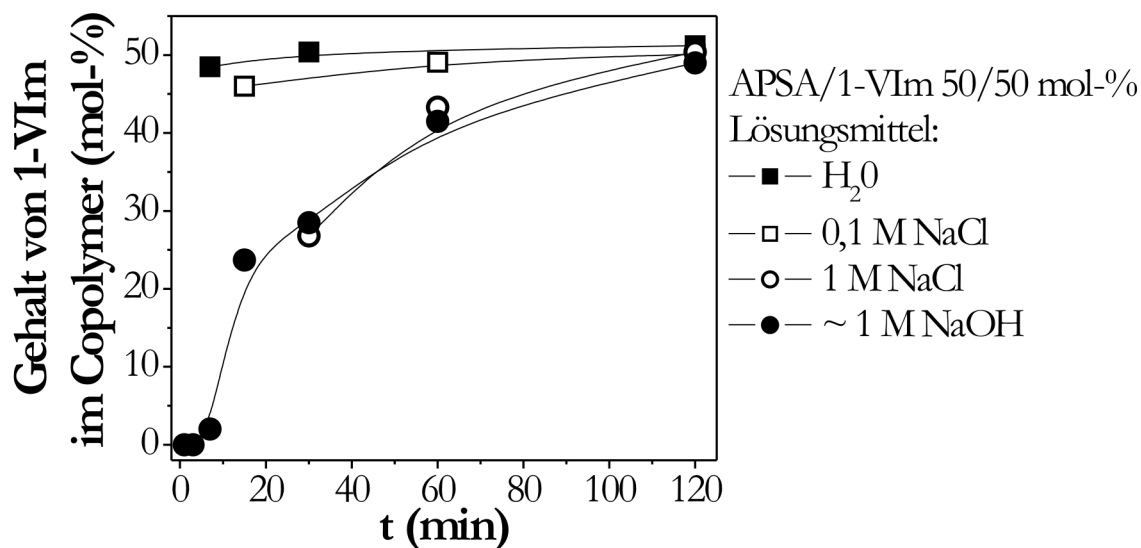
#### 4.4.2 Zugabe von Natriumchlorid in die Monomerphase

Der dispergierten Monomerphase wurden aus den schon in Abschnitt 2.3.3 erwähnten Gründen für die bisherigen Versuche keine zusätzlichen Lipophobe zugesetzt. Es soll jedoch ein kurzer Einblick auf einen möglichen Einfluss eines Salzes in der Monomerphase auf die Reaktion gegeben werden. Zu diesem Zweck werden die Umsätze und Copolymerisationszusammensetzungen der Copolymerisation von APSA und 1-VIm in Wasser, 0,1 M und 1 M NaCl-Lösung betrachtet.



**Abb. 28:** Umsatz-Zeit-Verhalten für verschiedene NaCl-Konzentrationen des Lösungsmittels Wasser in der Monomerphase. SW 190, SW 194, SW 235)

In Abb. 28 wird zu Beginn der Reaktion kein Unterschied im Umsatz-Zeit-Verhalten für die unterschiedlichen Lösungsmittel beobachtet. Nach etwa 20 Minuten verläuft die Reaktion mit Zusatz von NaCl etwas langsamer, die Grenzümsätze liegen mit 94 % aber ebenfalls sehr hoch. Die langsamere Copolymerisation ab 20 Minuten lässt sich mit Hilfe der Copolymerzusammensetzung in Abb. 29 verstehen. Wenn Natriumchlorid in der Monomerphase vorhanden ist, findet ein verzögerter Einbau des 1-VIm in das Copolymer statt. Zunächst wird also vornehmlich APSA polymerisiert, dann immer mehr des langsamer reagierenden 1-VIm. Ein Grund für diese geringere Abwechslung in der Monomersequenz ist der Einfluss von  $\text{Na}^+$ -Ionen und  $\text{Cl}^-$  als Gegenionen. Wenn sich das Natriumkation an das deprotonierte APSA und das Chloridanion an das teilweise protonierte 1-VIm anlagert, wird die Anziehung der Monomere herabgesetzt und die Bildung von langen P(APSA)-Sequenzen gefördert. Zudem bildet sich das Natriumsalz von APSA, das, wie schon zuvor erwähnt, sehr reaktiv ist. Somit nimmt die Polymerisation von APSA zu Beginn der Reaktion den Hauptteil des Umsatzes ein. Der verzögerte Einbau findet ebenfalls bei Zugabe von NaOH als Quelle  $\text{Na}^+$ -Kationen statt. Zum Vergleich sind die entsprechenden 1-VIm-Gehalte in Abb. 29 mit abgebildet. Die Zugabe eines Salzes als Lipophob ist daher nicht geeignet für die Copolymerisation von sauren und basischen Monomeren, da sie die Reaktion aktiv beeinflussen. Eine ausführliche Diskussion des Einflusses der Basezugabe findet in Abschnitt 4.4.7 statt.



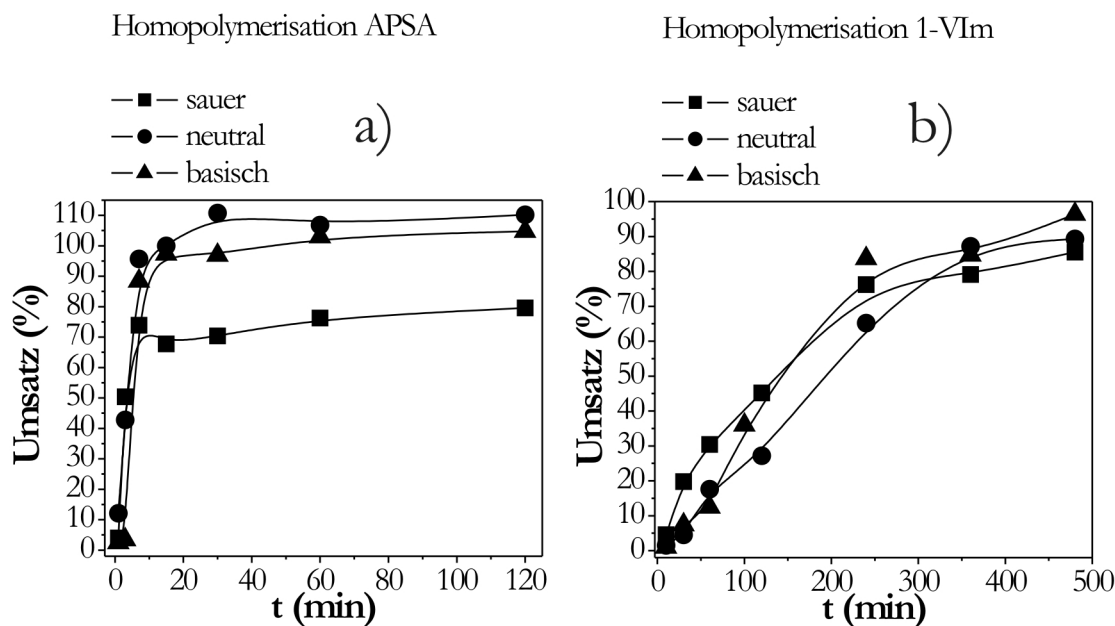
**Abb. 29:** Copolymerzusammensetzung für verschiedene NaCl-Konzentrationen des Lösungsmittel in der Monomerphase. (SW 190, SW 194, SW 235, SW 270)

#### 4.4.3 Homopolymerisation von 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 1-Vinylimidazol, 2-Dimethylaminoethylmethacrylat und 4-Vinylpyridin

##### Umsatz-Zeit-Verhalten

Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Umsatzzunahme des eingesetzten bei verschiedenen pH-Werten, werden in Abb. 30 beispielhaft das Umsatz-Zeit-Verhalten der Homopolymerisationen von APSA und 1-VIm verglichen.





**Abb. 30:** Umsatz-Zeit-Verhalten der Homopolymerisation bei unterschiedlichen pH-Werten am Beispiel von a) APSA und b) 1-VIm. (SW 229, SW 231, SW 240, SW 242, SW 244, SW 252).

Die Polymerisation von APSA (Abb. 30 a)) verläuft generell sehr schnell, innerhalb von 10 Minuten sind die Grenzumsätze erreicht. Unter neutralen und basischen Bedingungen wird die Reaktion noch beschleunigt, was mit den Ergebnissen von KURENKOV et al. übereinstimmt.<sup>[147-149]</sup> es wird durch NaOH-Zugabe  $\text{Na}^+$ -APSA gebildet, dass reaktiver als reines APSA ist. Es werden unter neutralen Bedingungen gravimetrisch Umsätze deutlich über 100 % berechnet. Dieser Fehler wird durch im Polymer gebundenes Wasser hervorgerufen (siehe Abschnitt 3.4), das anscheinend bei großen Mengen nicht mit Hilfe der Elementaranalyse vollständig heraus gerechnet werden kann. Das  $\text{Na}^+$ -APSA-Salz speichert offensichtlich Wasser noch besser als reines APSA. Eine Umsatzbestimmung über die Ermittlung des Monomergehalts mittels FTIR wird in Abschnitt 4.4.7 vorgestellt, jedoch erweist sich die gravimetrische Methode trotz der erwähnten Fehlerquellen als die bessere Methode.

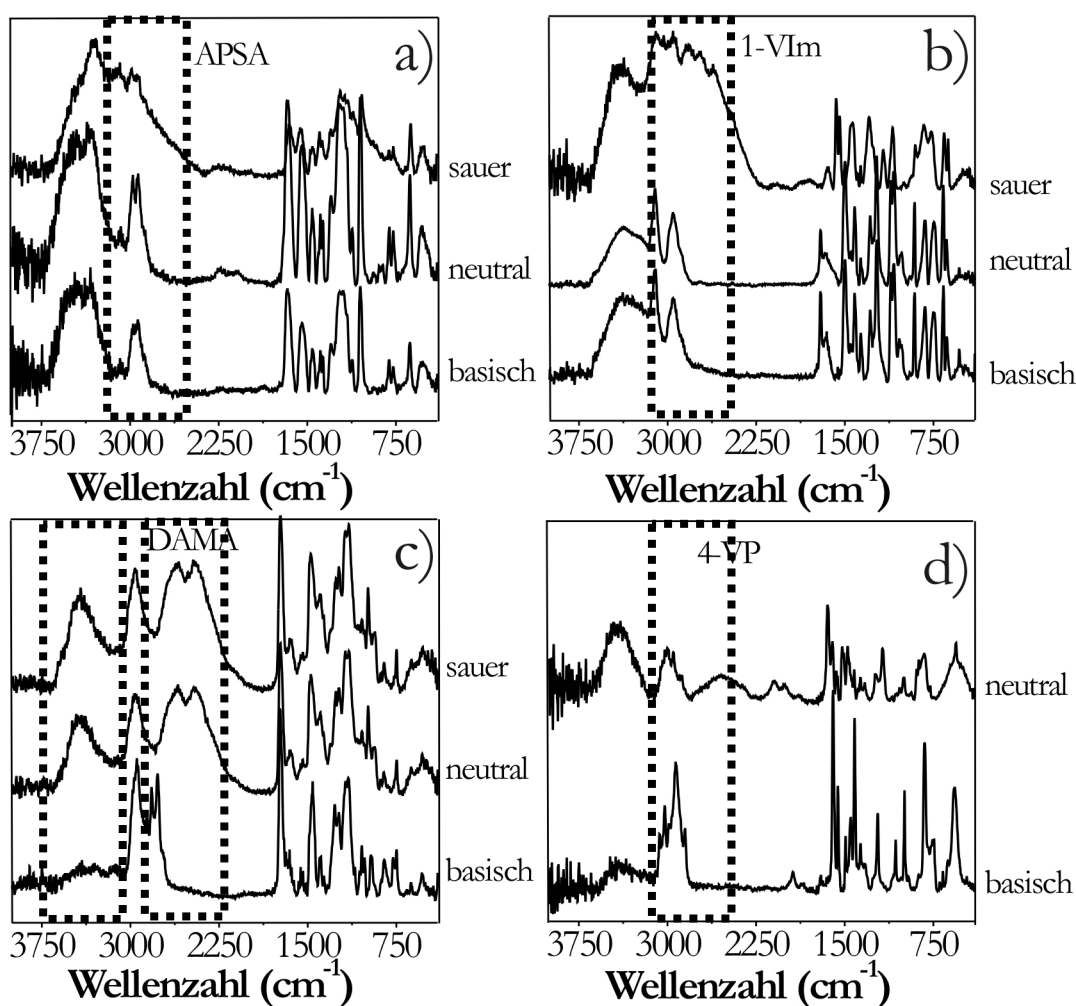
Im Vergleich zu APSA verläuft die Reaktion von 1-VIm sehr langsam. In Abb. 30 b) wird deutlich, dass Reaktionszeiten von 8 Stunden benötigt werden, um

einen Umsatz über 80 % zu erlangen. Die Protonierung des basischen Monomers bewirkt keinen nennenswerten Unterschied in der Reaktivität bzw. verkürzt nicht die Reaktionszeit. Nur zu Beginn der Reaktion wird unter sauren Bedingungen eine die Polymerisation beschleunigt.

Eine ausführliche Betrachtung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten aller Monomere und bei verschiedenen pH-Werten und Zusammensetzungen findet in Abschnitt 4.4.5 statt.

### **FTIR-Spektren**

In Abb. 31 sind die PAS-FTIR-Spektren der Homopolymere aufgeführt, um die durch die Variation des pH-Werts hervorgerufenen Änderungen an den Polymeren darzustellen.



**Abb. 31:** PAS-FTIR-Spektren der Homopolymere nach 120 Minuten bei verschiedenen pH-Bereichen der Monomerphase. (SW 227-229, SW 231, SW 233, SW 238, SW 240-242, SW 244, SW 252)

Besonderes Augenmerk soll hierbei auf die deutliche Abschwächung der Bande zwischen 2250 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  im Verlauf sauer zu basisch bei allen vier Homopolymeren gelegt werden. Für die basischen Monomere ist bei der Polymerisation in Wasser (basischer pH-Wert) keine Protonierung der Stickstoffatome der Monomerbausteine festzustellen. Wird Salzsäure hinzugegeben, tritt die oben genannte Bande hervor, durch die Schwingung der  $\text{N}^+\text{-H}$ -Funktion erzeugt. Für P(1-VIm) (Abb. 31 b)) tritt diese überlagernde Schwingung erst unter sauren Bedingungen auf. Um einen neutralen pH-Wert zu

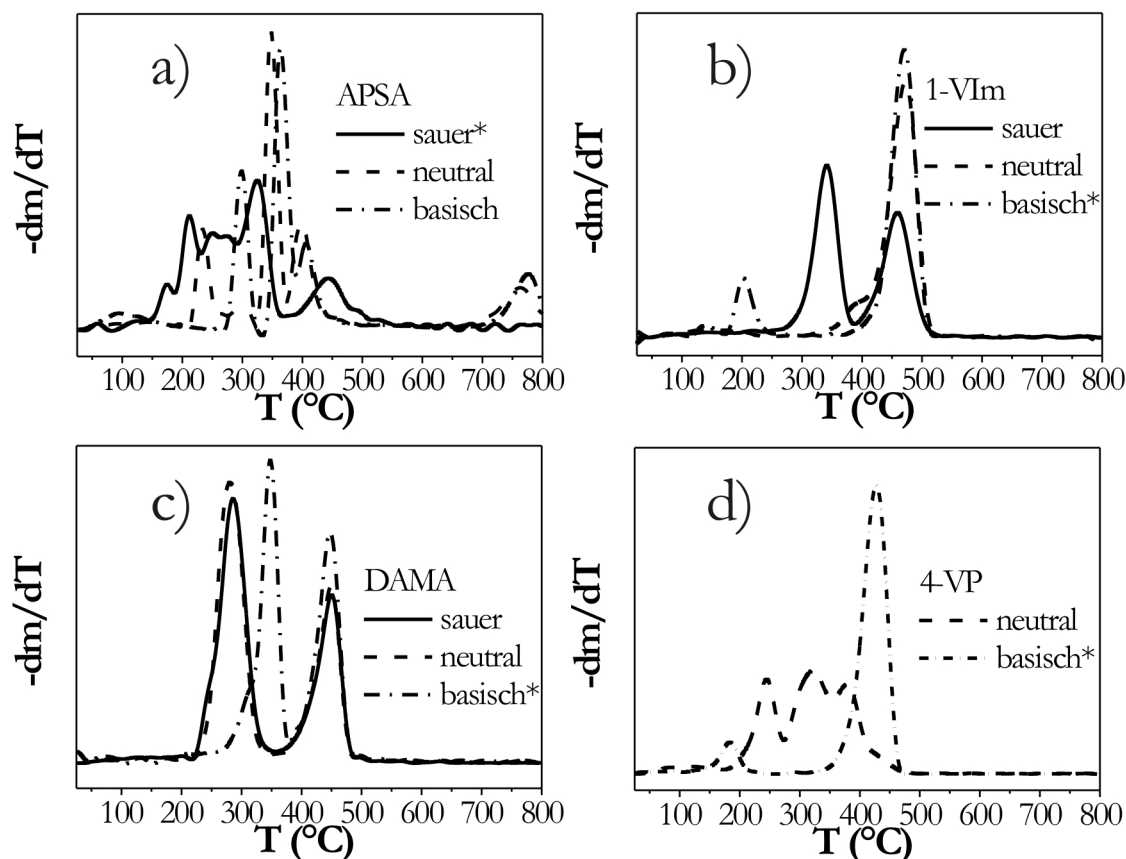
erhalten, musste nur wenig Säure hinzugegeben werden, da die reine 1-VIm-Lösung einen pH-Wert um 8 besitzt. So spiegelt sich die geringe Protonierung nicht im IR-Spektrum wieder. Anders bei der Polymerisation von DAMA in Abb. 31 c). Der pH-Wert der reinen DAMA-Lösung liegt etwas über 10, so wurde deutlich mehr HCl zur Neutralisierung bzw. Ansäuern der Lösung verwendet. Dies zeigt sich in ausgeprägten Banden zwischen 2250 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  und 3200 und 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Letztere wird durch die Schwingungen von OH-Gruppen hervorgerufen. Das Polymer in seiner protonierten Form wechselwirkt stärker mit den OH-Gruppen des Wassers, so dass vermehrt fest gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$  im Polymer detektiert wird. Es zeigt sich, dass 1-VIm von den drei basischen Monomeren am meisten Wasser bindet – auch unter basischen Bedingungen. Das 4-VP-Homopolymer (Abb. 31 d)), synthetisiert unter neutralen Bedingungen liegt zwischen diesen beiden Extremen. Protoniert bindet es ebenfalls Wasser, der Peak der  $\text{N}^+$ -H-Schwingung ist aber unter neutralen Bedingungen nur schwach ausgeprägt. Dies passt zu dem pH-Wert der reinen 4-VP-Lösung, der mit etwa 8,7 zwischen denen der 1-VIm- und DAMA-Lösungen liegt.

Das Polymer P(APSA) (Abb. 31 a)) aus reiner wässriger Lösung (saure Bedingungen) zeigt ebenfalls eine breite Bande, die die Feinstruktur des Spektrums im hohen Wellenzahlbereich überlagert. Diese starken Wechselwirkungen der Protonen mit den Sulfonsäuregruppen sind hierfür verantwortlich. Wird Natronlauge hinzugegeben werden diese Wechselwirkungen gestört und die Bande wird abgeschwächt.

### **Thermogravimetrische Analyse**

Die Art des Gegenkations des APSA und der Grad der Protonierung der basischen Monomere wirkt sich auch auf die thermische Stabilität der Polymere aus. Abb. 32 zeigt die differenzierten Zersetzungskurven der Homopolymere, die in allen drei

pH-Bereichen hergestellt wurden. Die Proben, die jeweils ohne Zugabe von Säure oder Base polymerisiert wurden, sind mit einem Stern gekennzeichnet.



**Abb. 32:** Differenzierte thermogravimetrische Kurven der Homopolymere von APSA, 1-VIm, DAMA und 4-VP. Die Markierung mit einem Stern zeigt den pH-Wert ohne weitere Säure- oder Basezugabe an. (SW 227-229, SW 231, SW 233, SW 238, SW 240-242, SW 244, SW 252)

Für das Homopolymer von APSA zeigt sich eine deutliche Zunahme der thermischen Stabilität von der sauren über die neutrale hin zur basischen Monomerphase. Statt über eine breite Zersetzungsspanne findet der Abbau nun in definierteren Stufen bei höheren Temperaturen, hauptsächlich zwischen 350 und 450 °C, statt. Die Reihenfolge der Zersetzung – Sulfongruppe, Seitenkette, Hauptkette – ist auch hier anzunehmen. Wahrscheinlich ist diese

Stabilitätszunahme durch die Bildung einer Ringstruktur der Seitenkette begründet. Dies liegt in den ionischen Wechselwirkungen zwischen dem Natriumkation, der Carbonylgruppe und der Sulfonsäuregruppe begründet. Ein Teil des Polymers zersetzt sich sogar erst ab 700 °C.

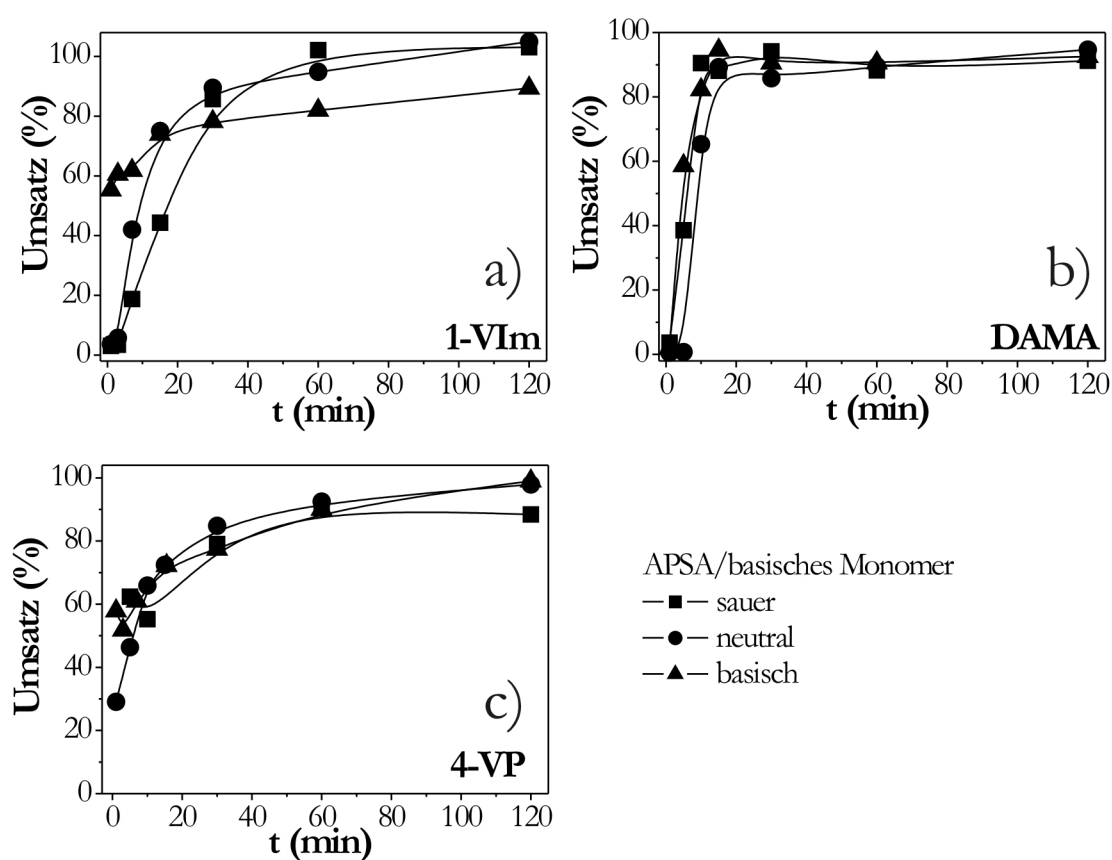
Für die drei basischen Homopolymere wirken sich die Zugabe von Säure zu der Monomermischung und die damit erzeugte positive Ladung generell destabilisierend aus. Sehr deutlich wird dies für P(4-VP) in Abb. 32 d). Wie schon erwähnt, zersetzt sich das Monomergemisch schon bei Eiskühlung unter sauren Bedingungen. Mit einem neutralen pH-Wert ist eine Polymerisation zwar möglich, jedoch ist das resultierende Produkt deutlich instabiler als das mit reinem Wasser hergestellte. Anstelle einer Zersetzungsstufe zwischen 350 und 470 °C tritt eine undefinierte Zersetzung über eine Spanne von fast 300 °C. Der Verlust der aromatischen Funktion durch die Protonierung scheint sich extrem auf das gesamte Polymer auszuwirken.

Für P(1-VIm) und P(DAMA) (Abb. 32 b) und c)) bleiben die Zersetzungsstufen zwar konkreter, jedoch kommen neue hinzu bzw. verschieben sich zu niedrigeren Temperaturen. So tritt bei der Zersetzung von „saurem“ P(1-VIm) ein Peak zwischen 270 und 380 °C auf, während bei DAMA die Zersetzung der Seitenkette schon bei 220 und nicht bei 270 °C beginnt. In beiden Fällen bleibt – anders als bei P(4-VP) – der Zersetzungspunkt der Hauptkette vom pH-Wert unbeeinflusst. Wie auch in den PAS-FTIR-Spektren lässt sich an den Zersetzungscurven der „neutralen“ Proben bei P(1-VIm) und P(DAMA) qualitativ die Menge der zugegebenen Säure ermitteln. Bei P(1-VIm) ist nur eine kleine Schulter vor der Zersetzungsstufe auszumachen, durch die bereits erwähnte geringe HCl-Zugabe weichen die Eigenschaften dieses Polymer nicht stark von dem in reinem Wasser hergestellt ab. Erst die „saure“ Probe zeigt einen zusätzlichen früheren Zersetzungspeak. Um neutrale DAMA-Lösungen zu erhalten, wurde fast so viel Säure hinzugegeben wie für „saure“ Proben, daher ähneln sich in diesem

Fall die Zersetzungen für neutrale und saure Bedingungen, die früher ansetzen als die der basischen.

#### 4.4.4 Umsatz-Zeit-Verhalten der Copolymerisation

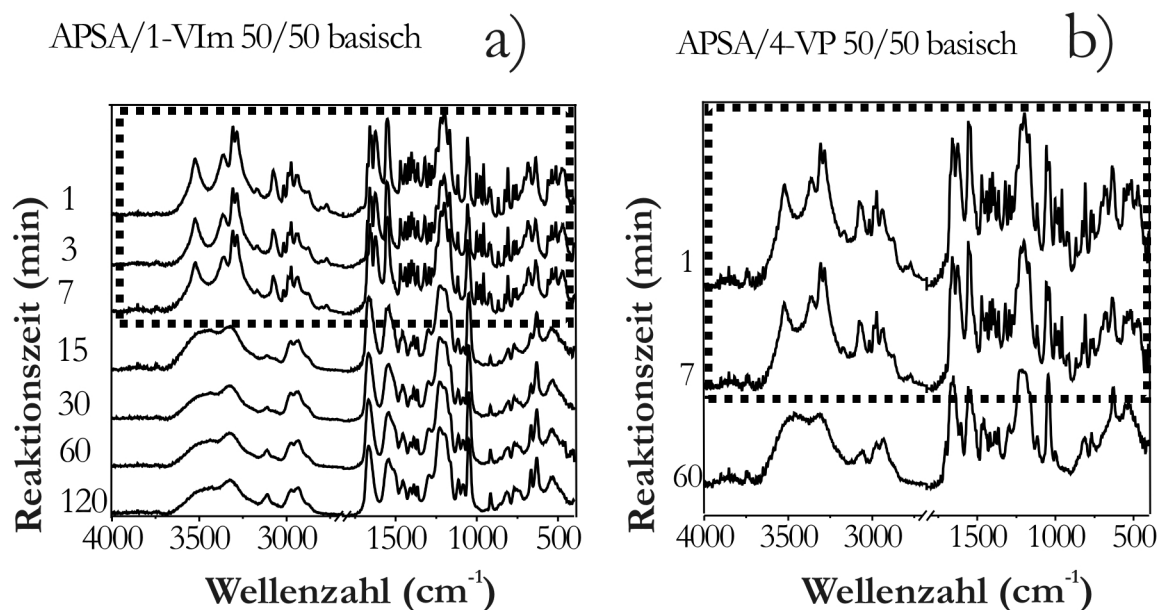
In Abb. 33 ist das Umsatz-Zeit-Verhalten für die verschiedenen Kombinationen von APSA mit einem basischen Monomer aufgeführt.



**Abb. 33:** Umsatz-Zeit-Verhalten der Copolymerisationen von APSA mit verschiedenen basischen Monomeren bei unterschiedlichen pH-Werten. Eingesetztes Monomerverhältnis APSA/basisches Monomer 50/50 mol-%. (SW 206, SW 208, SW 216, SW 217, SW 235, SW 237, SW 256, SW 270, SW 280)

Das System APSA/1-VIm (Abb. 33 a)) zeigt die stärkste Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Grenzümsatzes in verschiedenen pH-Bereichen. Durch die Zugabe von Natriumhydroxid erhöht sich die Polymerisationsgeschwindigkeit im neutralen Medium, der Umsatz ist wie unter sauren Bedingungen vollständig. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als würde der Trend der Reaktionsbeschleunigung mit zunehmender NaOH-Gabe für die Reaktion unter basischen Bedingungen fortgesetzt. Schon in den ersten Minuten findet man über die gravimetrische Bestimmung Umsätze um 60 %. Jedoch zeigt das PAS-FTIR-Spektrum dieser basischen Proben (Abb. 34 a)), dass diese ersten drei Proben kein Polymer enthalten, sondern nur ausgefälltes  $\text{Na}^+$ -APSA-Salz in der Monomerform: Bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  ist die Absorptionsbande für die Streckschwingung, im Fingerprint-Bereich Banden für Deformationsschwingungen der Monomerdoppelbindung des APSA zu finden. Das Spektrum zeigt erst bei der nach 15 Minuten entnommenen Probe die für ein Polymer typischen breiten Absorptionsbanden. Das zunächst gebildete Salz reagiert somit innerhalb weniger Minuten zum Copolymer.





**Abb. 34:** PAS-FTIR-Spektren von a) APSA/1-VIm-Copolymer und b) APSA/4-VP-Copolymer während der Reaktion unter basischen Bedingungen. Bei APSA/1-VIm ist erst bei 15, bei APSA/4-VP nach 7 min Polymer nachweisbar. (SW 270, SW 280)

Der Grenzumsatz unter basischen Bedingungen liegt mit 90 % deutlich unter den Ergebnissen im sauren und neutralen Milieu, die vollständigen Umsatz aufweisen. Ein Grund dafür kann die erhöhte Viskosität der Monomerlösung sein, da an Stelle eines Teils des Wassers konzentrierte NaOH-Lösung hinzugegeben wurde. Da sich dieses Phänomen aber nicht bei den anderen Monomersystemen auftritt, muss es an Auswirkungen der durch die Base erzeugten Deprotonierung von 1-VIm selbst liegen. Diese werden später ausführlich besprochen.

Auch bei der Copolymerisation von APSA und 4-VP bestehen die ersten drei ausgefällten Proben (entspricht einer Reaktionszeit bis 7 Minuten) hauptsächlich aus Monomer. Dies ist im PAS-FTIR-Spektrum in Abb. 34 b) zu sehen. Wenn diese Werte nicht berücksichtigt werden, so erhält man in Abb. 33 c) für alle pH-Bereiche schnelle Copolymerisationen, die sehr ähnlich verlaufen. Allerdings ist der Grenzumsatz unter neutralen und basischen Bedingungen höher.

Für das System APSA/DAMA ist in Abb. 33 b) für die Copolymerisationen bei verschiedenen pH-Werten kaum ein Unterschied auszumachen. In diesem Fall können die ersten Minuten der Reaktion gut miteinander verglichen werden, da keine Bildung von Monomersalz vorliegt. Dies zeigt, dass DAMA im Vergleich zu 1-VIm und 4-VP insgesamt reaktiver ist. Die Reaktivität von DAMA wird stärker beeinflusst von seiner protonierten Form unter sauren Bedingungen und der (vorwiegend) unprotonierten Form im neutralen und basischen pH-Bereich. Bei der Copolymerisation mit APSA wird die Abnahme der Reaktivität durch Deprotonierung durch die Bildung des reaktiveren  $\text{Na}^+$ -APSA nahezu ausgeglichen.

#### **4.4.5 Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit**

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten für alle verwendeten Monomersysteme unter Berücksichtigung der Anfangszusammensetzung und des pH-Werts.

**Tabelle 5:** Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten für Copolymerisationen von APSA mit 1-VIm, DAMA und 4-VP bei verschiedenen Monomierzusammensetzungen und pH-Bereichen der Monomerphase. (SW 200, SW 201, SW 203-206, SW 208, SW 209, SW 211, SW 212, SW 214, SW 216, SW 217, SW 219, SW 220, SW 223, SW 225-229, SW 231, SW 233, SW 235, SW 237, SW 238, SW 240, SW 242, SW 244, SW 252, SW 254-256, SW 270, SW 278-280).

Eingesetzte Monomermischung	pH-Bereich	$r_p$ (% min <sup>-1</sup> )		
		APSA/1-VIm	APSA/DAMA	APSA/4-VP
100/0 mol-%	sauer	$17,5 \pm 3,3^*$		
	neutral	$31,4 \pm 0,5$		
	basisch	$42,5 \pm 0,6$		
75/25 mol-%	sauer	$7,6 \pm 0,5^*$	$9,9 \pm 3,8^*$	$5,7 \pm 0,5^*$
	neutral	$6,8 \pm 2,5$	$15 \pm 5,4$	$9,1 \pm 0,01$
	basisch	$9,7 \pm 0,01$	$9,6 \pm 5,0$	$8,5 \pm 1,2$
50/50 mol-%	sauer	$3,0 \pm 0,1^*$	$9,7 \pm 0,5^*$	$2,4 \pm 1,1^*$
	neutral	$5,4 \pm 0,7$	$7,1 \pm 1,6$	$4,1 \pm 0,1$
	basisch	$5,6 \pm 2,4$	$6,3 \pm 1,8$	$5,2 \pm 0,01$
25/75 mol-%	sauer	$1,8 \pm 0,2^*$	$9,8 \pm 4,2$	$1,4 \pm 0,8$
	neutral	$3,8 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,9^*$
	basisch	$2,8 \pm 0,8$	$3,3 \pm 0,7^*$	$1,2 \pm 0,1$
0/100 mol-%	sauer	$0,3 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,01$	-
	neutral	$0,3 \pm 0,02$	$5,4 \pm 0,01$	-
	basisch	$0,4 \pm 0,03^*$	$0,2 \pm 0,01^*$	$0,6 \pm 0,01^*$

\* Monomerphase befindet sich im pH-Bereich allein durch Mischung der Monomere und Wasser. Kein Zusatz von NaOH oder HCl.

Obwohl jedes Monomergemisch unter den verschiedenen Bedingungen für sich betrachtet werden muss, kann man einige Regelmäßigkeiten bei der Zu- und Abnahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit feststellen: APSA homopolymerisiert deutlich schneller als die basischen Monomere. Je mehr APSA im Copolymergemisch enthalten ist, desto schneller ist auch die Copolymerisation. Dies gilt besonders für die Copolymerisation mit 1-VIm und 4-VP, da deren

Homopolymerisationsrate so gering ist, dass der Gehalt an APSA einen großen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat.

Ändert man den pH-Wert bei der Homopolymerisation von 1-VIm, so hat dies keinen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Eine mögliche Begründung ist die Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb des Imidazol-Rings, sodass durch die Protonierung keine messbare Änderung der Reaktivität erzeugt wird. Für 4-VP ist dies nicht festzustellen, da die Zugabe von Säure anscheinend das Monomer angreift und keine Polymerisation zustande kommt bzw. extrem verlangsamt, da auch schon unter basischen Bedingungen die Reaktion schleppend verläuft. Anders bei der Homopolymerisation von DAMA. Das Methacrylat zeigt eine starke Reaktivitätssteigerung, wenn die protonierte Form homopolymerisiert wird. Ein hoher Gehalt an HCl im Reaktionsgemisch verlangsamt zwar die Polymerisation – wahrscheinlich durch erhöhte Viskosität, bereits die wässrige Monomerlösung mit HCl ist viskoser, der Monomerphase jedoch ist immer noch eine Erhöhung um eine Zehnerpotenz im Vergleich zum basischen Milieu zu beobachten.

Für die Copolymerisationsgeschwindigkeiten lässt sich nicht pauschal voraussagen, in welchem pH-Bereich die Reaktion am schnellsten verläuft. Wichtig bei der Analyse der Ergebnisse ist die Betrachtung des Ausgangs-pH-Bereichs, also welchen pH-Wert das Gemisch hat, wenn die Monomere nur in Wasser gelöst sind. Diese Werte sind in Tabelle 5 mit einem Stern gekennzeichnet. Die weitere Zugabe von Base oder Säure beeinflusst dann  $r_p$ .

Für die heterocyclischen Monomere 1-VIm und 4-VP steigt  $r_p$  für die Copolymerisationen, wenn NaOH zur sauren Ausgangsmischung hinzugefügt wird (1-VIm in allen Fällen; 4-VP 75/25 und 50/50 mol-%). Die gesteigerte Reaktivität des  $\text{Na}^+$ -Salzes von APSA ist hierfür hauptverantwortlich. Dies wird dadurch deutlich, dass der Anstieg von  $r_p$  bei neutralen und basischen Bedingungen größer ausfällt, je mehr APSA im Reaktionsgemisch vorhanden ist.

Aus der Mischung von 25 mol-% APSA und 75 mol-% 4-VP entsteht zunächst ein Gemisch mit einem neutralen pH-Wert. Es muss demnach nur sehr wenig Säure bzw. Base zu diesem Gemisch hinzugefügt werden, um in den sauren bzw. basischen pH-Bereich zu gelangen. Eine zu große Menge HCl im Gemisch würde zudem, wie auch bei der Homopolymerisation von 4-VP, zur Zersetzung des Monomergemischs führen, sichtbar durch rote Verfärbung beim Ansetzen der Monomerlösung und keine bis sehr langsame Reaktion. Aufgrund der kleinen Abweichungen in der Zusammensetzung der Monomerphase unterscheiden sich auch die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten kaum.

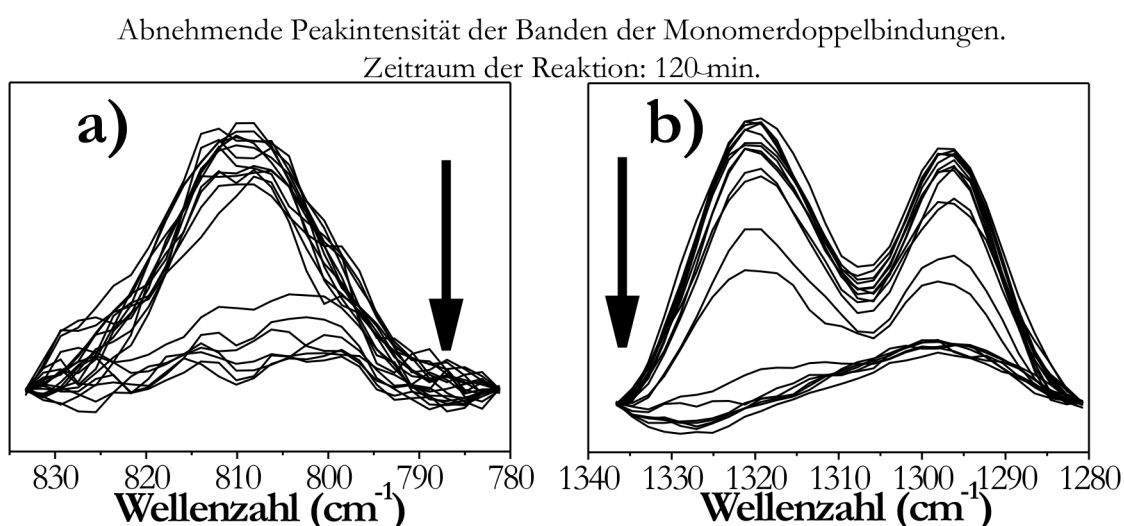
Für die Copolymerisationen von APSA und DAMA zeigen sich deutlichere Schwankungen von  $r_p$ , nicht nur bei den Werten selbst. Die Reaktivität von DAMA steigt durch Protonierung, also Säurezugabe, an, während APSA im Gegensatz durch NaOH-Zugabe schneller polymerisiert. Dieses Gleichgewicht führt je nach Monomerzusammensetzung zu unterschiedlichen Ergebnissen, in welchem pH-Bereich die Copolymerisation am schnellsten verläuft. So ist bei der Zusammensetzung 75/25 mol-% APSA/DAMA die Reaktion unter neutralen Bedingungen am schnellsten. Wird mehr Base hinzugefügt, ist DAMA vollständig deprotoniert und die Reaktion verlangsamt sich. Im Fall von 75 mol-% eingesetztem DAMA ist das Reaktionsgemisch basisch und die Reaktivität steigt mit zunehmender Säurezugabe bzw. Protonierung. In diesem Fall hat durch fehlende NaOH-Zugabe das APSA/ $\text{Na}^+$ -APSA keinen Einfluss auf  $r_p$ .

Desweiteren kann eine rein rechnerische Herangehensweise auch nicht die teilweise Abnahme der Reaktivität von neutralen zu basischen Bedingungen erklären.

Daher ist eine wichtige zu klärende Frage, die nach den vorangegangenen Ergebnissen gestellt werden muss, die nach der Zugänglichkeit der Monomere für die Copolymerisation, die in Abschnitten 4.4.7 und 4.4.8 untersucht wird.

#### 4.4.6 Umsatzermittlung über FTIR-Spektren

Es soll untersucht werden, inwieweit eine Messung der von der Schwingungen der Doppelbindung der Monomermoleküle erzeugten Peakflächen über die Reaktionszeit - als Alternative zu der mit vielen Korrekturrechnungen verbundene Gravimetrie - eine Aussage über den Umsatz geben kann. In Abb. 35 sind von zwei Ausschnitte von PAS-FTIR-Spektren einer APSA/1-VIm-Copolymerisation dargestellt. Die flüssigen Proben werden in gekühlte Pfännchen gegeben, um eine Weiterreaktion zu unterbinden. Die Messung erfolgt, wenn das Cyclohexan verdunstet ist. Eine Weiterreaktion wurde durch permanente Eiskühlung der Probenbehältnisse unterbunden.



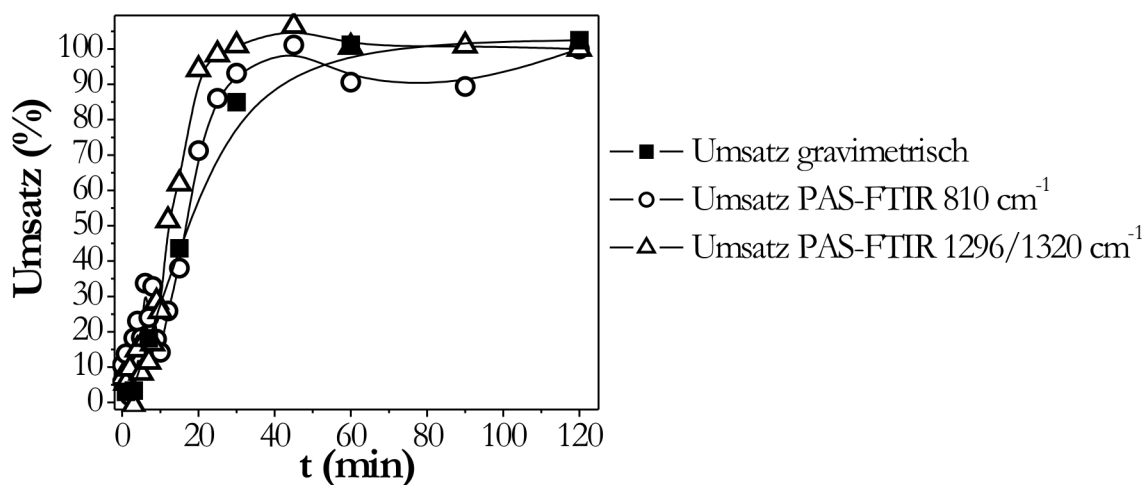
**Abb. 35:** a) und b) Zwei verschiedene Schwingungspeaksausschnitte der PAS-FTIR-Spektren während der Copolymerisation von APSA/1-VIm 50/50 mol-%. Abnahme der durch die Schwingungen der Doppelbindungen der Monomere erzeugten Peaks während der Reaktion. Zeitpunkte der Probenentnahme siehe Anhang. (SW 311)

In beiden Spektren ist eine sprunghafte Veränderung während des Reaktionsverlaufs festzustellen. In Abb. 35 a) ist dies besonders deutlich; die Höhe

des Peaks verändert sich zunächst kaum, flacht dann spontan ab. Die Abnahme der Monomerkonzentration ist in Abb. 35 b) etwas differenzierter wiedergespiegelt.

Abb. 36 zeigt mit den aus den in Abb. 35 erhaltenen Ergebnissen berechneten Umsätzen ebenfalls diesen sprunghaften Abfall der Peakfläche. Dieser äußert sich durch höhere Umsätze ab 12 ( $1296/1320\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. 20 Minuten ( $810\text{ cm}^{-1}$ ) Reaktionszeit im Vergleich zu den gravimetrisch bestimmten Werten.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Umsätze ist die Gravimetrie. Zu Beginn der Reaktion liegen diese Werte im Bereich der PAS-FTIR-Messungen. Das im Polymer gebundene Wasser (siehe Kapitel 3.4) erfordert zusätzliche Berechnungen der Zusammensetzung der Copolymere und die Subtraktion der Wassermenge. Der Gehalt an Wasser im Copolymer schafft zwar die Möglichkeit zu hoch berechneter Umsätze durch die Gravimetrie, doch ist diese Form der Berechnung zuverlässiger als die Analyse der PAS-FTIR-Spektren. Damit kann durch den sprunghaften Abfall der durch die Monomere erzeugten Peaks und den daraus resultierenden höher berechneten Umsätzen der Umsatzverlauf nicht empfindlich genug abgebildet werden.



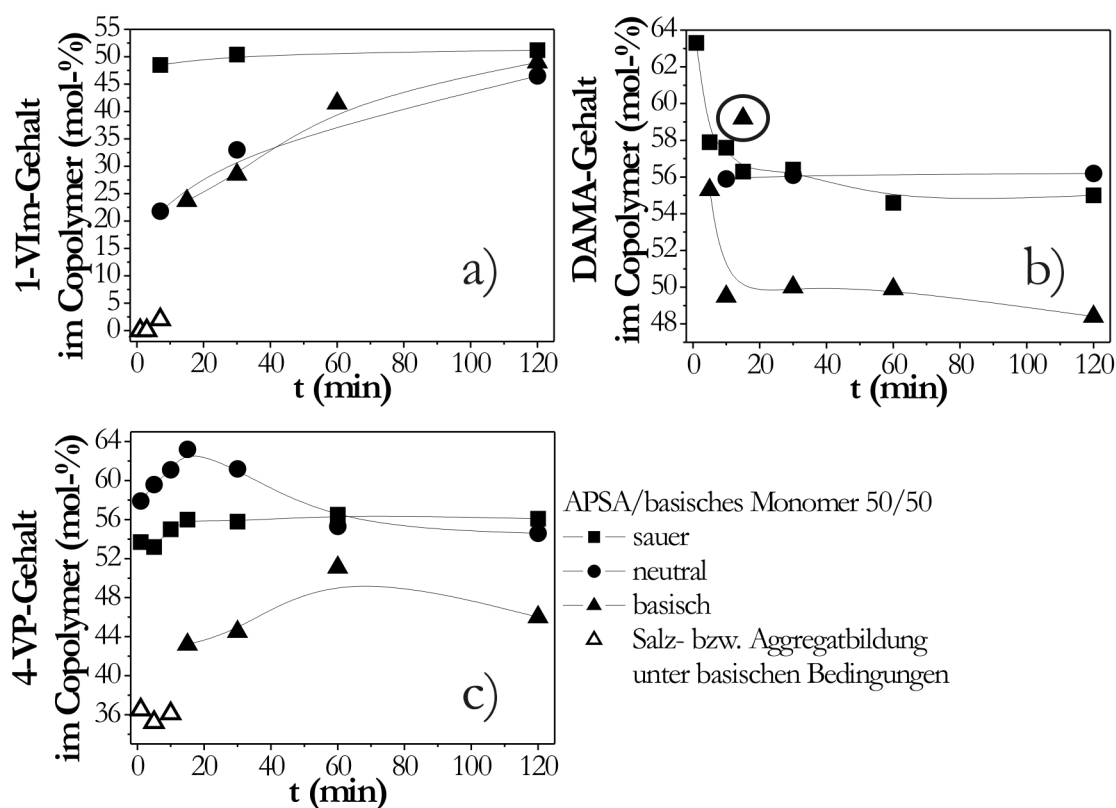
**Abb. 36:** Umsatz-Zeit-Verhalten für die Copolymerisation von APSA/1-VIm 50/50 mol-%. Berechnung des Umsatzes über Gravimetrie und Peakflächen, erzeugt durch die Doppelbindungen der Monomermoleküle, im PAS-FTIR-Spektrum. (SW 235, SW 311)

#### 4.4.7 Copolymerzusammensetzungen

Die Copolymerzusammensetzungen während der Reaktion für die verschiedenen Monomersysteme mit einer Anfangskonzentration von 50/50 mol-% weichen bei unterschiedlichen pH-Werten stark voneinander ab. Abb. 37-1 a) zeigt für den 1-VIm-Gehalt unter sauren Bedingungen einen konstanten Wert von 51 mol-%. Dieses Verhalten zeigt sich auch für das APSA/4-VP-Copolymer in Abb. 37-1 c). Allerdings liegt der Gehalt des eingebauten 4-VP mit etwa 56 mol-% geringfügig höher. Dies ist, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, möglich, da bei den Copolymerisationen Grenzümsätze unter 100 % auftreten. Unter neutralen und basischen Bedingungen erfolgt ein Anstieg des Gehalts an 1-VIm über die Reaktionszeit. Es scheint zunächst vermehrt APSA zu polymerisieren, erst dann wird auch 1-VIm eingebaut. Nach Abschluss der Polymerisation ist auch in diesen Fällen ein Gehalt von 47 bzw. 49 mol-% 1-VIm eingebaut. Die ersten drei Werte unter basischen Bedingungen in Abb. 37-1 a) und c) spiegeln die vorherigen Ergebnisse der PAS-FTIR-Spektren (Abb. 34) wieder. Es handelt sich um

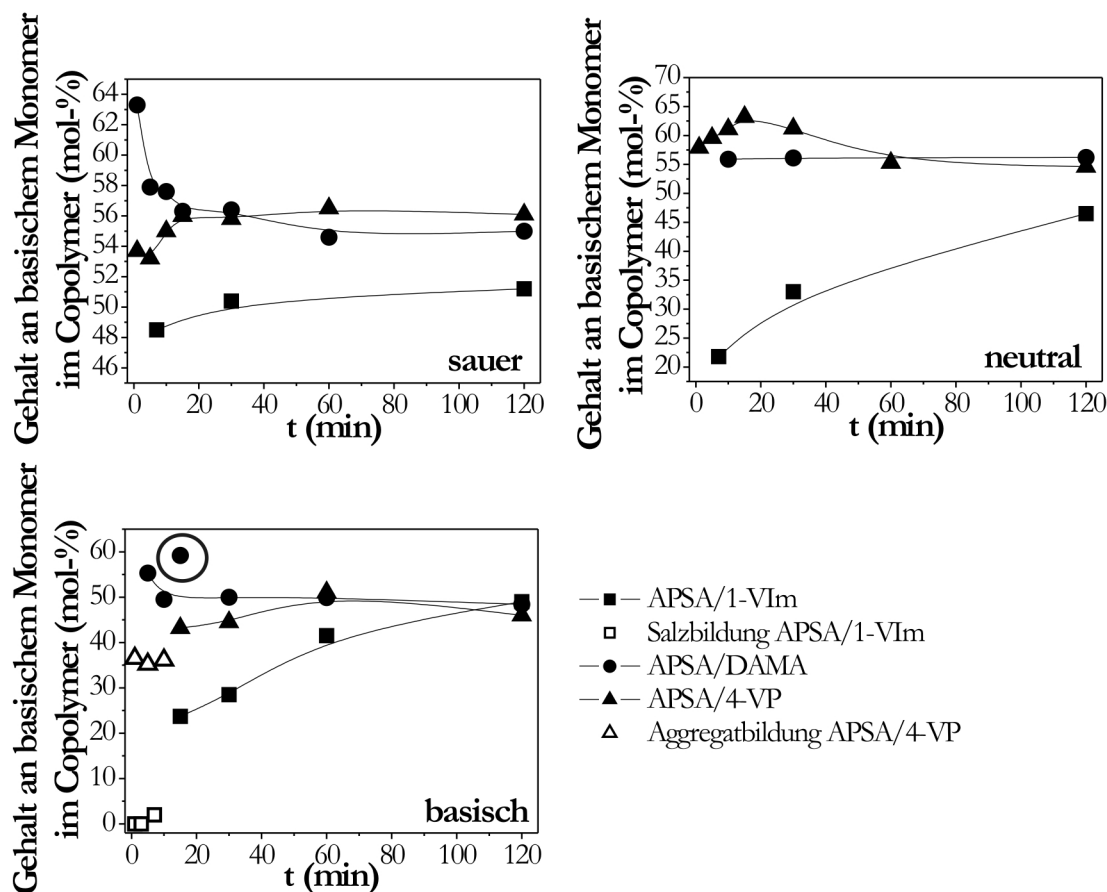


unpolymerisiertes  $\text{Na}^+$ -APSA-Salz (ohne 1-VIm, Abb. 37-1 a), leere Symbole) bzw. ein unpolymerisiertes Aggregat aus  $\text{Na}^+$ -APSA und 4-VP (Abb. 37-1 c), leere Symbole).



**Abb. 37-1:** Gehalt unterschiedlicher basischer Monomere im APSA-Copolymer bei verschiedenen pH-Bereichen der Monomerphase. a) 1-VIm, b) DAMA und c) 4-VP. Monomerzusammensetzung von 50/50 mol-% zu Beginn der Reaktion. Messwert im Kreis bei 37-1 b): Ausreißer. (SW 206, SW 208, SW 216, SW 217, SW235, SW 237, SW256, SW 270, SW 280)

In Abb. 37-2 sind die Werte aus Abb. 37-1 nach pH-Bereichen sortiert.



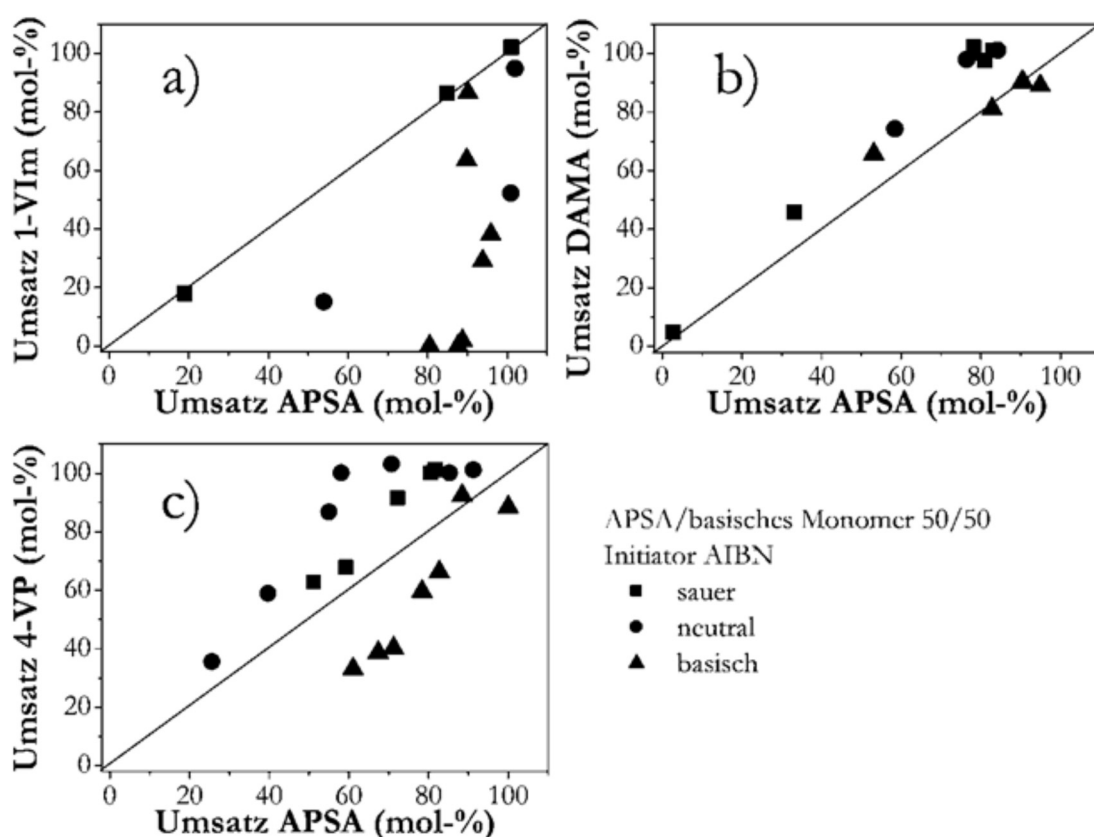
**Abb. 37-2:** Gehalt unterschiedlicher basischer Monomere im APSA-Copolymer bei verschiedenen pH-Bereichen der Monomerphase. a) sauer, b) neutral und c) basisch. Monomerzusammensetzung von 50/50 mol-% zu Beginn der Reaktion. Messwert im Kreis bei 37-2 c): Ausreißer. (SW 206, SW 208, SW 216, SW 217, SW235, SW 237, SW256, SW 270, SW 280)

Auch für das System APSA/4-VP zeigt sich der Anstieg des 4-VP während der Polymerisation im basischen Milieu. Der Verlauf unter neutralen Bedingungen zeigt ein gänzlich anderes Bild. Nach anfänglich hohen und weiter steigenden Gehalten an 4-VP setzt nach 15 Minuten Reaktionszeit ein stärkerer Einbau an APSA und somit ein Absinken des 4-VP-Gehalts ein. Auf den annähernd konstanten Verlauf im sauren Bereich ist bereits hingewiesen worden.

Der Gehalt an DAMA in den APSA/DAMA-Copolymeren (Abb. 37 b)) schwankt bei allen pH-Bereichen nur zu Beginn der Polymerisation und bleibt

dann weitestgehend konstant. Der Wert bei 15 Minuten Reaktionszeit für basische Bedingung ist ein Ausreißer. Wie auch bei der Copolymerisation mit 4-VP erreicht der DAMA-Gehalt im Copolymer nach Abschluss der Reaktion einen Wert von 55 bzw. 56 mol-% unter sauren bzw. neutralen Bedingungen und weniger als die eingesetzten 50 mol-% unter basischen. Dies ist, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, möglich, da bei den Copolymerisationen Grenzümsätze unter 100 % auftreten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der pH-Wert der Monomerphase eine wichtige Rolle bei der Copolymerzusammensetzung spielt. Die Auswirkungen sind bei den drei Monomersystemen aber höchst unterschiedlich. Dies zeigt sich besonders deutlich durch die Gegenüberstellung der jeweiligen Monomerumsätze in einem System, wie in Abb. 38 dargestellt. Die Diagonale zeigt die Umsätze bei idealem, alternierenden Einbau dar. Werte unterhalb der Diagonalen weisen auf einen verstärkten Einbau von APSA hin, Werte oberhalb der Diagonalen werden durch erhöhten Einbau des jeweiligen basischen Monomers erzeugt.



**Abb. 38:** Vergleich der einzelnen molaren Umsätze der beiden Comonomere während der Copolymerisation in unterschiedlichen pH-Bereichen, für die Systeme a) APSA/1-VIm, b) APSA/DAMA und c) APSA/4-VP. Der Umsatz ist auf die jeweilige eingesetzte Menge der Monomere bezogen, das eingesetzte Monomerverhältnis ist 50/50 mol-%. (SW 206, SW 208, SW 216, SW 217, SW 235, SW 237, SW 256, SW 270, SW 280)

Die zuletzt besprochene relative Konstanz des DAMA-Gehalts in den APSA/DAMA-Copolymeren spiegelt sich in Abb. 38 b) deutlich wieder. Unter sauren und neutralen Bedingungen wird während der Reaktionszeit zwar mehr DAMA als APSA eingebaut, jedoch liegen die Werte vergleichsweise nah und konstant am regelmäßigen (alternierenden) Einbau. Bei vollständigem Umsatz des Comonomers DAMA sind etwa 80 mol-% des APSA polymerisiert. Unter basischen Bedingungen zeigt sich wie in Abb. 37 b) deutlich, wie zunächst ein Überschuss an DAMA im Copolymer besteht, dann aber die Umsätze gleichmäßig

ansteigen und somit das eingesetzte Monomerverhältnis in der Copolymerzusammensetzung wiedergespiegelt wird.

Ein völlig anderes Umsatzverhalten ist bei APSA und 1-VIm in Abb. 38 a) zu beobachten. Unter sauren Bedingungen deckt sich der Verlauf der Umsätze mit der Linie für sehr regelmäßigen Einbau. Dies ist kein Beweis für eine streng alternierende Monomersequenz im Copolymer, jedoch liegt es nahe, dass die Abfolge gleicher Monomere sehr kurz sein muss. Sehr unterschiedliche Umsatzverläufe sind, wie schon nach den Ergebnissen aus Abb. 37 a) zu erwarten unter neutralen und basischen Bedingungen zu beobachten. Der Umsatz des APSA liegt bei 90 mol-% und höher, bevor eine nennenswerte Menge an 1-VIm im Copolymer zu verzeichnen ist. In diesem Fall bildet sich ein heterogenes Gemisch aus verschiedenen Polymerketten aus. Lange APSA-Sequenzen, durchsetzt mit wenig 1-VIm, dann lange 1-VIm-Sequenzen werden erzeugt. Die Monomersequenzen in Copolymeren mit Zugabe von NaOH sind länger als im Vergleich zu denen unter sauren Bedingungen, da zunächst APSA im Überschuss polymerisiert und anschließend das 1-VIm verbraucht wird. Wässrige GPC-Messungen zeigen monomodale Copolymerpeaks, es treten keine bimodalen Verteilungen auf, die auf die Bildung von Homopolymer hinweisen können.

Die Ergebnisse der Copolymerisation mit 4-VP liegen zwischen denen der bereits besprochenen Systeme (Abb. 38 c)). Unter basischen Bedingungen wird 4-VP später und weniger polymerisiert als APSA, allerdings nicht mit einer so starken Verzögerung wie im System APSA/1-VIm. Der Einbau unter sauren Bedingungen verläuft ähnlich wie bei DAMA, und das Verhältnis der Umsätze von APSA und 4-VP bleibt nahezu konstant, ein gewisser konstanter Überschuss an basischem Monomer wird in das Copolymer integriert. Die Parallelität zum alternierenden Verlauf lässt eine Abwechslung der Monomersequenzen in kurzen Folgen vermuten. Unter neutralen Bedingungen ist die Abweichung wieder stärker, der Umsatz von 4-VP nimmt stärker zu als der von APSA, sodass 4-VP vollständig verbraucht ist, während erst 58 mol-% eingebaut sind und noch ein Umsatz bis zu

90 mol-% stattfindet. Auch hier wird wie bei 1-VIm unter neutralen und basischen Bedingungen eine sehr heterogene Mischung an Polymerketten zu finden sein.

#### 4.4.8 Löslichkeit der Monomere in Cyclohexan

Das Verhältnis der protonierten und deprotonierten Spezies der basischen Monomere hängt empfindlich von der Einstellung des pH-Werts ab. Es soll im Folgenden untersucht werden, wie sich diese Änderungen auf die Löslichkeit der basischen Monomere in der kontinuierlichen Cyclohexanphase der inversen Miniemulsion auswirken. Befindet sich ein großer Teil des Monomers außerhalb der Tröpfchen und somit des eigentlichen Reaktionsortes, ist zu erwarten, dass es zu Abweichungen im Umsatz-Zeit-Verhalten und in der Copolymerzusammensetzung kommt, wie bereits diskutiert.

Das Monomer APSA ist eine starke Säure und liegt in wässriger Lösung vollständig protoniert vor.<sup>[164]</sup> Sowohl in dieser Form als auch mit einem Na<sup>+</sup>-Gegenkation, das durch die Behandlung mit NaOH eingeführt wird, ist es nicht im unpolaren Cyclohexan löslich und daher wird keine hier weitere Untersuchung vorgenommen.

Der Gehalt an basischem Monomer in Cyclohexan wurde wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben per Gaschromatographie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Der Augenmerk soll auf dem jeweiligen vorherrschenden Protonierungs-/Deprotonierungszustand der Monomere liegen, der durch einen Überschuss an Base oder Säure erzeugt wird. Der genaue pH-Wert ist in diesem Fall unerheblich.

**Tabelle 6:** Gaschromatographische Analyse des Gehalts an basischem Monomer in der Cyclohexanphase. Ausgangszustände unter sauren und basischen Bedingungen, mit und ohne Comonomer APSA.

Fall	Mischung (N/N-H <sup>+</sup> Vorherrschender Zustand des Stickstoffatoms im bas. Monomer)	Gehalt in der Cyclohexanphase des eingesetzten (mol-%)		
		1-VIm	DAMA	4-VP
(1)	APSA + basisches Monomer (N-H <sup>+</sup> )	0,0	0,0	16,6
(2)	Basisches Monomer + HCl (N-H <sup>+</sup> )	4,3	6,0	43,6
(3)	Basisches Monomer (N)	17,3	74,4	99,5
(4)	Na <sup>+</sup> -APSA + basisches Monomer + NaOH (N)	22,3	89,5	76,0

Wie vermutet hat der Protonierungsgrad deutliche Auswirkungen auf die Löslichkeit im unpolaren Medium. Wird wie in Fall 1 das basische Monomer mit APSA äquimolar gemischt, findet sich kein 1-VIm oder DAMA und 16,6 mol-% des eingesetzten 4-VP in der Cyclohexanphase. Der überwiegende Teil des basischen Monomers ist durch die H<sup>+</sup>-Ionen des APSA protoniert. Dies setzt die Löslichkeit in der kontinuierlichen unpolaren Phase stark herab. Möglicherweise bilden sich zusätzlich durch Anziehung der ionischen Gruppen und Wasserstoffbrückenbindungen Säure-Base-Aggregate, die das basische Monomer in der wässrigen, dispergierten Phase halten. 4-VP lässt sich schlechter protonieren, da die aromatische Molekülstruktur die positive Ladung weniger gut delokalisieren kann. Ein Teil des deprotonierten 4-VP ist so im Cyclohexan löslich.

Für die stabilisierenden Wechselwirkungen mit APSA spricht das Ergebnis des Versuchsaufbaus im Fall 2. Wird ein saurer pH-Wert und die Protonierung des jeweiligen basischen Monomers mit Salzsäure erzeugt, so erhöht sich in allen Fällen der Anteil gelösten Monomers in Cyclohexan. In allen Tests wurde die gleiche Gesamtmenge Monomer verwendet, deshalb liegt in Fall 2 doppelt so viel

basisches Monomer vor wie in Fall 1, da hier kein APSA in der Mischung vorhanden ist. Auch wenn genügend HCl hinzugefügt wurde, um einen vergleichbaren pH-Wert zu erzielen und basisches Monomers zu protonieren, könnte dieser Überschuss zumindest einen kleinen Einfluss auf das Ergebnis haben.

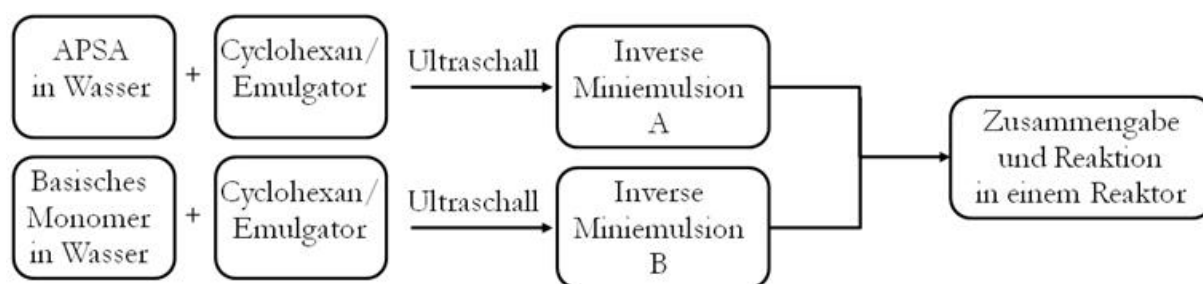
Die Zunahme der Löslichkeit in Cyclohexan steigt im Vergleich zu der bisher diskutierten Situation dramatisch an, wenn das basische Monomer allein und somit überwiegend deprotoniert in der wässrigen Phase dispergiert wird. Dies ist in Fall 3 dargestellt. Hier zeigen sich deutlich die unterschiedlichen Löslichkeiten der basischen Monomere in Wasser. Die Löslichkeit in Wasser nimmt in der Reihe 1-VIm>DAMA>4-VP ab.<sup>[165]</sup> 4-VP ist nahezu unlöslich in Wasser, zur Homopolymerisation werden wenige Tropfen Methanol hinzugefügt, um eine homogene Monomerphase zu erhalten. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der gaschromatographischen Analyse wieder, da nahezu das gesamte 4-VP in der Cyclohexanphase zu finden ist. Im Fall (4) herrschen zwar auch basische Bedingungen, was bedeutet, dass das 4-VP deprotoniert vorliegt. Die Anwesenheit von APSA scheint jedoch dafür verantwortlich zu sein, dass stabilisierende Säure-Base-Aggregate etwas mehr 4-VP in der Monomerphase halten. 1-VIm ist in großen Mengen in Wasser löslich, es gehen nur 17,3 mol-% der eingesetzten Menge in die kontinuierliche Phase über. DAMA ist zwar besser löslich als 4-VP, allerdings gehen auch hier fast drei Viertel in das Cyclohexan über.

In diesem Zustand sind die basischen Monomere überwiegend deprotoniert, aber natürlich werden auch ein gewisser Teil  $H^+$ -Ionen des Wassers an die Stickstoffgruppen der Monomere angelagert und diese so protoniert. In Fall 4 der Tabelle 6 wird die starke Base NaOH zugegeben, um eine möglichst vollständige Deprotonierung des jeweiligen basischen Monomers zu erreichen. Es zeigt sich, dass für 1-VIm und DAMA noch mehr Monomer im Cyclohexan zu finden ist – und somit auch deprotoniert vorliegt – als in Fall 3. Bei 1-VIm ist es eine Erhöhung um 29 % von Fall 3 zu Fall 4, bei DAMA um 20 %. Eine Begründung



für die schwächere Zunahme bei DAMA könnte die Basizität dieses Monomers im Vergleich zu 1-VIm sein. Diese wurde durch pH-Wert Messungen in wässriger Lösung bestätigt: Gleiche Mengen an basischem Monomer in Wasser gelöst resultieren in einem höheren pH-Wert bei DAMA und bei einer Titration mit HCl wird eine größere Menge an Säure benötigt, um zum Neutralpunkt zu gelangen. Es ist es daher schlüssig, dass sich durch NaOH-Zugabe DAMA somit schlechter deprotonieren lässt und eine relativ kleine Menge zusätzlich in die kontinuierliche Phase übergeht.

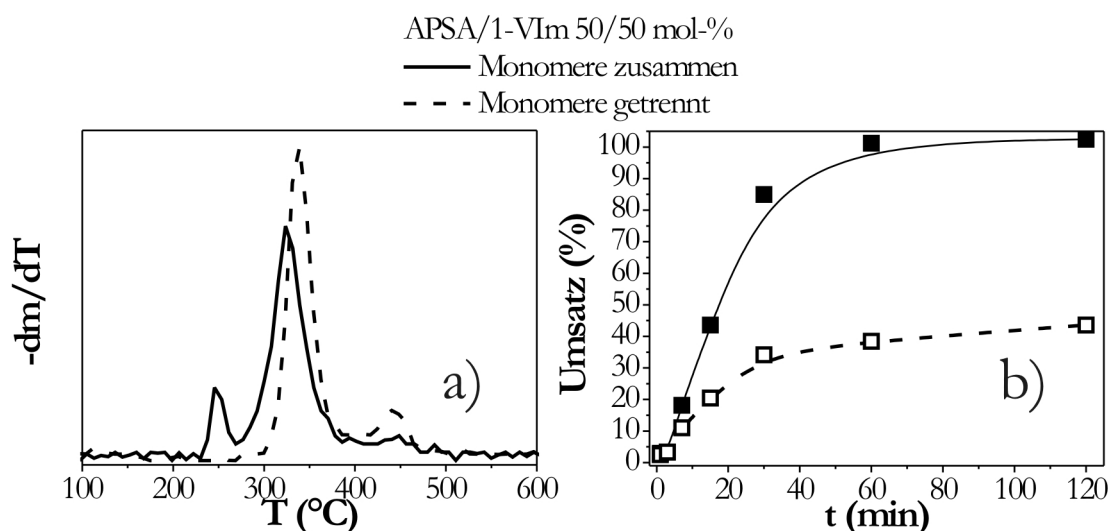
#### 4.4.9 Herstellung der inversen Miniemulsion mit getrennten Monomerphasen



**Schema 14:** Schematische Durchführung der Experimente mit getrennten Monomerphasen.

Die Verteilung und der Transport der basischen Monomere in der bzw. durch die kontinuierliche Cyclohexanphase soll mit weiteren Versuchsreihen eingehender betrachtet werden. Schema 14 zeigt den Versuchsablauf. Es soll gezeigt werden, inwieweit basisches Monomer durch Wanderung durch die Cyclohexanphase mit APSA copolymerisiert werden kann, obwohl es zunächst nicht gemeinsam am Reaktionsort vorliegt. Dazu werden APSA und das jeweilige basische Monomer getrennt voneinander in Wasser gelöst, in Cyclohexan mit Addconate WO dispergiert und auch getrennt emulgiert. Erst beim Umfüllen in

den Reaktor kommen die beiden inversen Miniemulsionen zusammen. Abb. 39 zeigt für das Monomersystem APSA/1-VIm die Unterschiede in der thermischen Zersetzung und im Umsatz-Zeit-Verhalten für die gerade beschriebene und die herkömmliche inverse Miniemulsion.



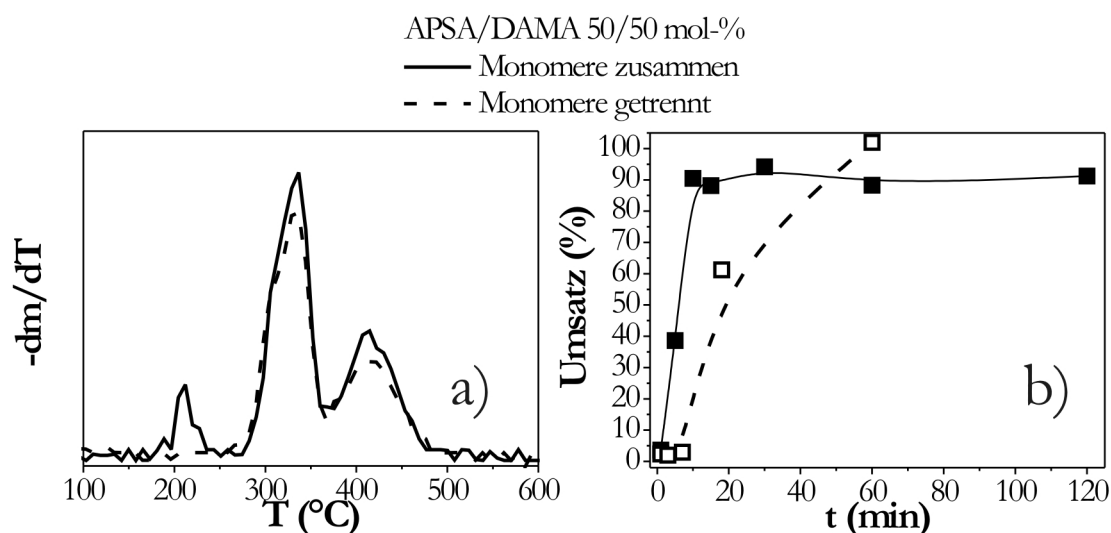
**Abb. 39:** a) Differenzierte thermogravimetrische Kurven und b) Umsatz-Zeit-Verhalten für APSA-1-VIm-Copolymere mit dem Monomerverhältnis 50/50 mol-%. Die Monomere wurden einmal zusammen in der wässrigen Phase gelöst und in Cyclohexan dispergiert bzw. getrennt voneinander. (SW 235, SW 246)

Es zeigen sich klare Unterschiede im Abbauverhalten (Abb. 39 a)). So ist die Hauptzersetzungsstufe zu höheren Temperaturen verschoben, was auf einen erhöhten 1-VIm-Anteil hinweist. Dies wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Im Vergleich zur herkömmlichen Präparierung mit 51 mol-% 1-VIm im Copolymer werden bei der getrennten Vorbereitung 61 mol-% eingebaut. Ein weiterer Zersetzungspeak bei 440 °C lässt darauf schließen, dass das 1-VIm nicht nur zusammen mit APSA in das Copolymer eingebaut wurde, sondern auch als Homopolymer vorliegt. Dies wiederum wird durch die Ergebnisse der GC-Analyse

bezüglich der Löslichkeit der Monomere (siehe Tabelle 6 in Kapitel 4.2.4) gestützt. Ein Teil des unter getrennten Bedingungen präparierten 1-VIm geht in die Cyclohexanphase über (Tabelle 6, Fall 3) und kann so in die Tröpfchen mit gelöstem APSA eindringen und reagieren. Durch den Verbrauch ist eine weitere Diffusion nicht ausgeschlossen. Die Löslichkeit des 1-VIm in Cyclohexan ist aber begrenzt und somit stehen Tröpfchen mit reiner 1-VIm-Lösung zur Polymerisation bereit. Diese Form der Reaktion führt im Gegensatz zur herkömmlichen Vorbereitung nur zu geringen Umsätzen von etwa 40 % (Abb. 39 b)). Dies ist auf die langsame Homopolymerisation von 1-VIm zurückzuführen.

Der gleiche Versuch, diesmal mit APSA und DAMA durchgeführt, bringt andere Ergebnisse, dargestellt in Abb. 40. Die thermischen Zersetzungsprofile der beiden Polymere gleichen sich stark und die Reaktion mit getrennt präparierten Monomeren führt ebenfalls zu hohen Umsätzen, wenn auch etwas verzögert. Rund 75 mol-% des DAMA bei der getrennten Vorbereitung gehen in Lösung, da sie nicht vom APSA protoniert werden können (Tabelle 6, Fall 3). Wenn auch hier weitere Diffusion durch den Verbrauch an DAMA angenommen wird, mischt sich und copolymerisiert DAMA nahezu vollständig mit APSA und das resultierende Produkt unterscheidet sich kaum von dem herkömmlich hergestellten. Auch die Zusammensetzung zeigt nur kleine Abweichungen mit 55 mol-% DAMA für die herkömmliche Synthese und 53 mol-% für die separate Präparierung.

Der Abbauppeak zwischen 200 und 280 °C, der in Abb. 39 und 40 auftritt, lässt sich auf das Entweichen von im Polymer fest angebundenem Wasser zurückführen. Dieser Unterschied kann auftreten, wenn zwischen dem Trocknen der Proben und Messung ein längerer Zeitraum liegt. Das Polymer bindet dann Feuchtigkeit aus der Raumluft.



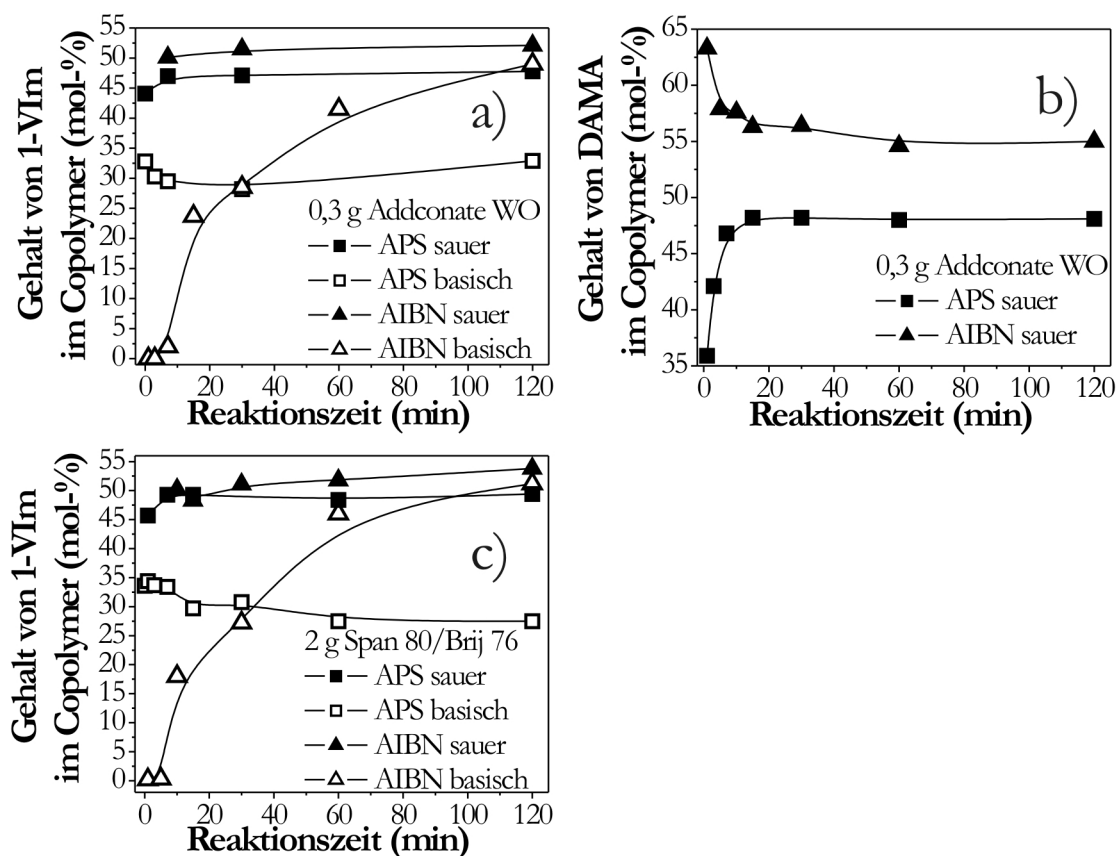
**Abb. 40:** a) Differenzierte thermogravimetrische Kurven und b) Umsatz-Zeit-Verhalten für APSA-DAMA-Copolymere mit dem Monomerverhältnis 50/50 mol-%. Die Monomere wurden einmal zusammen in der wässrigen Phase gelöst und in Cyclohexan dispergiert bzw. getrennt voneinander. (SW 216, SW 245)

#### 4.4.10 Vergleich von Initiierung mit AIBN und APS

Zur Überprüfung der vorangegangenen These, dass bei Initiierung in der kontinuierlichen Cyclohexanphase durch AIBN ein Rücktransport von basischem Monomer in die Monomertröpfchen und somit ein Einbau in das Copolymer stattfinden kann, werden Versuche mit Initiierung in der Monomerphase durch wasserlösliches APS zum Vergleich durchgeführt. Als Beispiele werden die Copolymerisationen von APSA mit 1-VIm und DAMA untersucht. Das APS wird während der Präparierung der inversen Miniemulsion in der wässrigen Monomerphase gelöst.

In Abb. 41 sind die Gehalte von 1-VIm und DAMA im Copolymer während der Reaktion dargestellt. Das eingesetzte Monomerverhältnis war immer 50/50 mol-%. Die Verfolgung der Copolymerisation von APSA und DAMA mit APS unter basischen Bedingungen ist nicht möglich, da sofort nach Zugabe des

Initiators das wässrige Monomergemisch polymerisiert. Dies geschieht auch unter basischen Bedingungen, wenn diese nur durch einen Überschuss an DAMA und nicht durch die Zugabe von NaOH erzeugt werden. Zum besseren Vergleich sind die Copolymerzusammensetzungen während der Reaktionszeit mit AIBN-Initiierung ebenfalls dargestellt.



**Abb. 41:** Copolymerzusammensetzung während der Reaktion unter sauren und basischen Bedingungen. a) APSA/1-VIm 50/50 mol-% und b) APSA/DAMA 50/50 mol-% mit 0,3 g Addconate WO. c) APSA/1-VIm 50/50 mol-% mit 2 g Span 80/Brij 76. (SW 116, SW 120, SW 144, SW 147, SW 216, SW 235, SW 262, SW 263, SW 265, SW 270)

Unter sauren Bedingungen ist für die APS- und AIBN-Initiierung kaum ein Unterschied festzustellen, wenn als basisches Monomer 1-VIm verwendet wird. In diesem pH-Bereich ist der Gehalt an 1-VIm relativ konstant während der

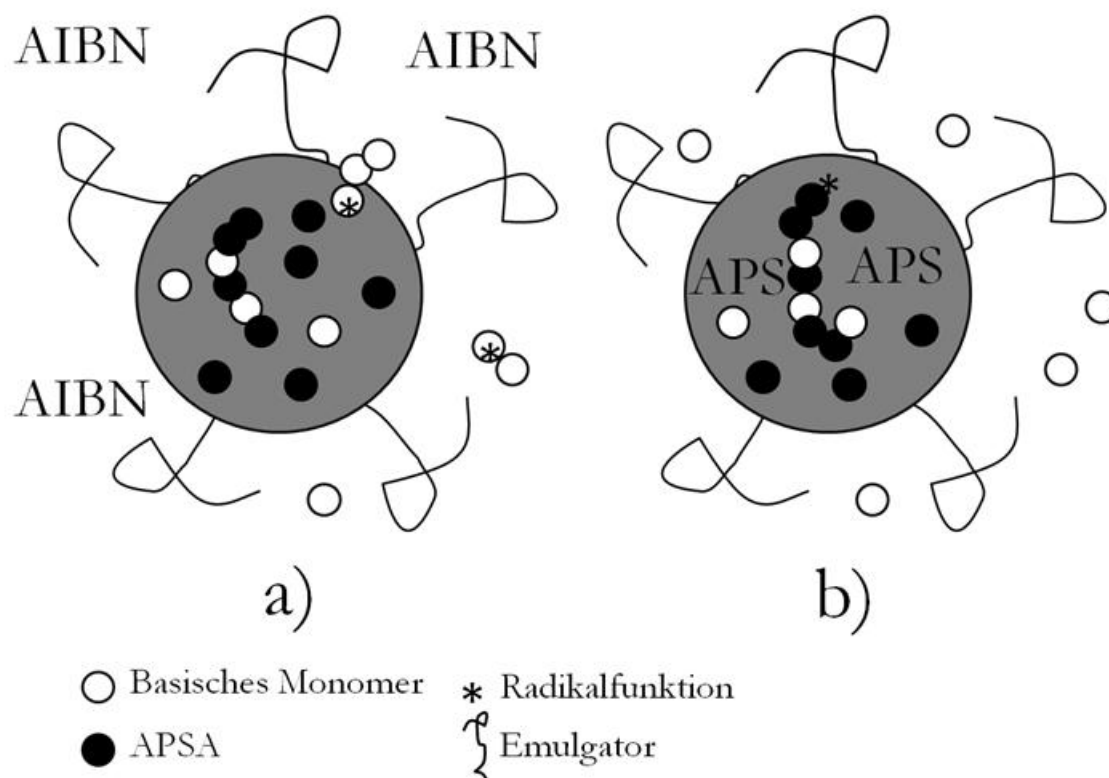
Polymerisation (Abb. 41 a)). Dies ist auch zu erwarten, da laut Tabelle 6 kein 1-VIm in der Cyclohexanphase zu finden ist. Es macht daher keinen Unterschied, wo der Initiator zerfällt, die Polymerisation kann nur in der dispersen Phase stattfinden. Für DAMA in Abb. 41 b) weichen die Werte etwas mehr voneinander ab. Besonders zu Beginn der Copolymerisation, wo der Gehalt an DAMA unter AIBN-Initiierung abnimmt, unter APS-Initiierung aber zunimmt. Sobald die Werte konstant sind, zeigt sich, dass mit AIBN etwa 10 mol-% mehr DAMA in das Copolymer eingebaut werden. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass eine geringe Menge des DAMA doch in der Cyclohexanphase gelöst ist und dementsprechend auch vermehrt mit AIBN eingebaut wird. Schließlich ist DAMA im Vergleich zu 1-VIm schlechter in Wasser löslich. Bei der Reaktion mit APS dominiert zunächst die Polymerisation von APSA, das DAMA wird etwas verzögert eingebaut. Das Monomer in der Cyclohexanphase ist für das APS nicht erreichbar und es wird daher insgesamt auch weniger eingebaut.

Unter basischen Bedingungen lässt sich diese Lücke an eingebautem basischem Monomer auch für 1-VIm feststellen. In diesem Fall beträgt der Unterschied in Abb. 41 a) sogar 17 bis 20 mol-%. Dies entspricht in etwa der gaschromatographisch ermittelten Menge von 21 mol-% 1-VIm, die unter den basischen Bedingungen in der Cyclohexanphase zu finden ist. Wird nun APS eingesetzt, ist dieser Anteil für die Polymerisation unzugänglich. Ein deutlicher Gradient ist in diesem Fall nicht festzustellen, die Polymerisation ist mit einer Lösungspolymerisation in den Monomertröpfchen zu vergleichen. Ein anderes Bild bietet sich unter basischen Bedingungen mit AIBN. Über den gesamten Zeitraum der Reaktion steigt der Gehalt an 1-VIm an. Am Ende der Polymerisation liegt er im Bereich der Ergebnisse unter sauren Bedingungen. Dies kann mehrere Ursachen haben. Die 1-VIm-Moleküle können aus der Cyclohexanphase in die Monomertröpfchen wieder eintreten. Wäre dies jedoch der dominierende Mechanismus und würde er nicht im Gleichgewicht mit dem Austritt von Monomer stehen, würde ja auch bei der APS-Initiierung der 1-VIm wieder ansteigen. Da dies nicht der Fall ist, muss die Oligomerbildung mit AIBN in der

Cyclohexanphase der Hauptgrund für den Anstieg sein. Die Oligomere sind in der wässrigen Phase besser löslich und ein Wiederaustritt ist unwahrscheinlich. Nicht vollständig geklärt ist, ob ab einem gewissen Umsatz die Partikel so viskos sind, dass ein Eindringen unwahrscheinlicher wird und so vermehrt eine Polymerisation an der Grenzfläche stattfindet.

Die beschriebenen Copolymerisationen mit 1-VIm wurden auch mit dem Emulgatorgemisch Span 80/Brij 76 durchgeführt (Abb. 41 c)). Im Unterschied zu Addconate WO wird die fast siebenfache Menge an Emulgator verwendet, der zudem Doppelbindungen in der unpolaren Kette enthält. Diese können mit den Oligoradikalen eine Radikalübertragungsreaktion eingehen. Dies scheint aber hier eine geringe Rolle zu spielen. Der Verlauf der 1-VIm-Gehalte gleicht dem der Reaktionen mit Addconate WO. Unter basischen Bedingungen wird auch hier ein Anteil von fast 50 mol-% erreicht. Auch die große Menge an Span 80/Brij 76-Emulgator stellt keine sterische Hinderung für den Übergang der Oligoradikale von der kontinuierlichen in die disperse Monomerphase dar.

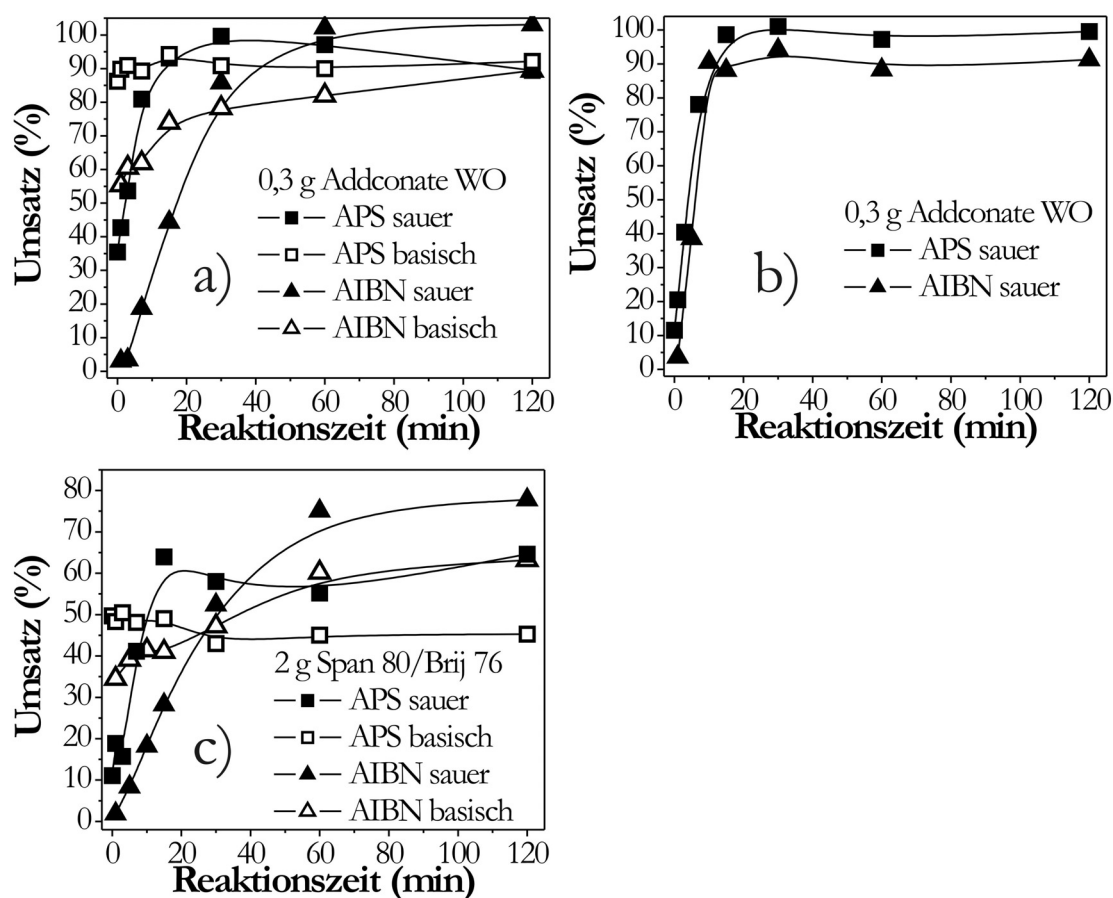
Schema 15 verdeutlicht die unterschiedliche Polymerisation mit AIBN und APS, wenn Monomer in der Cyclohexanphase vorhanden ist.



**Schema 15:** a) Oligoradikalbildung in der Cyclohexanphase mit AIBN und Übergang in das Monomertröpfchen, b) Ausschluss des basischen Monomers von der Copolymerisation mit APS.

In Abb. 42 werden die Umsatz-Zeit-Kurven der besprochenen Copolymerisationen verglichen. In dieser Arbeit soll keine ausführliche Betrachtung der Reaktion in inverser Miniemulsion mit APS-Initiierung durchgeführt werden, jedoch ist ein Blick auf ausgewählte Ergebnisse aufschlussreich.





**Abb. 42:** Umsatz-Zeit-Verhalten unter sauren und basischen Bedingungen. a) APSA/1-VIm 50/50 mol-% und b) APSA/DAMA 50/50 mol-% mit 0,3 g Addconate WO. c) APSA/1-VIm 50/50 mol-% mit 2 g Span 80/Brij 76. SW 116, SW 120, SW 144, SW147, SW 216, SW 235, SW 262, SW 263, SW 265, SW270)

Da bei der APS-Initiierung der Initiator bereits vor der Ultraschallbehandlung im Monomergemisch vorhanden ist, besteht die Möglichkeit vorzeitiger Polymerisation durch den hohen Energieeintrag des Ultraschalls. Daher wurde für die APS-Versuche eine Probe bei Minute 0 gezogen, um diese Polymermenge ebenfalls zu ermitteln.

Bei den Umsätzen zeigen die Versuche unter Verwendung mit APSA und 1-VIm mit Addconate WO (Abb. 42 a)) und Span 80/ Brij 76 (Abb. 42 c)) wie bei

der Copolymerzusammensetzung starke Übereinstimmungen. Auch wenn die Endumsätze mit Span 80/Brij 76 generell geringer ausfallen (siehe auch Kapitel 4.1.1) Die Polymerisation unter basischen Bedingungen ist auch mit APS-Initiierung zu beobachten. Mit APS sind die Polymerisationen unter sauren Bedingungen etwas schneller als mit AIBN. Zudem ist der Umsatz zu Beginn der Reaktion deutlich höher. Unter basischen Bedingungen ist die Reaktion mit APS zu Beginn des eigentlichen Reaktionsstarts bei 60 °C quasi schon abgeschlossen. Der Umsatz steigt kaum noch weiter an.

Der Copolymerisationsumsatz unter sauren Bedingungen von APSA und DAMA verläuft dagegen ähnlich. Die Polymerisation verläuft ohnehin schnell und reagiert somit weniger differenziert auf die Art der Zugabe – sofort verfügbar in der Monomerlösung oder verzögert durch Diffusion - des Initiators.

Der unkontrollierte Polymerisationsstart mit APS, besonders unter basischen Bedingungen, während und auch vor der Ultraschallbehandlung, zeigt, dass diese Form der Initiierung für die Polymerisation der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Monomere in inversen Miniemulsionen ungeeignet ist. Mit AIBN kann der Zerfall des Initiators genau bestimmt werden.

#### **4.4.11 Fazit**

Die gezielte Einstellung des pH-Werts in der Monomerphase bewirkte eine Vielzahl an Veränderungen der Polymerisation in inverser Miniemulsion. Die Änderung des Gegenkations von APSA von  $H^+$  zu  $Na^+$  bewirkte eine Beschleunigung dieser Homopolymerisation. Bei den basischen Monomeren bewirkte die Protonierung eine Erhöhung der Reaktivität. Allerdings in unterschiedlichem Ausmaß: Während sich die Geschwindigkeit der 1-VIm durch Delokalisierung der positiven Ladung kaum veränderte und sich reines 4-VP bei Säurezugabe zersetzte, erhöhte sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $r_p$  von DAMA beim Übergang von basischen zu sauren Bedingungen um eine

Zehnerpotenz. Generell verliefen alle Reaktionen jedoch schneller ab als in Lösungspolymerisation, die ebenfalls in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurde.<sup>[154]</sup>

Die Copolymerisationen unter Einstellung des pH-Werts spiegelten die für die Homopolymerisationen genannten Trends wider. Je nach pH-Wert der Ausgangsmonomermischung bewirkte die Einstellung des gewünschten pH-Werts mit Base eine Beschleunigung durch Bildung von Na<sup>+</sup>-APSA, oder mit Säure eine Beschleunigung durch Protonierung des jeweiligen basischen Monomers, wobei die Vorgänge gegenläufig waren. Der pH-Bereich beeinflusste auch den Verlauf der Copolymerzusammensetzung während der Reaktion. So stieg der Gehalt von 1-VIm unter basischen Bedingungen erst langsam an, während er unter sauren Bedingungen annähernd konstant war. Dies führte zu einem weiteren Faktor, der in die Copolymerisation in inversen Miniemulsionen einwirkt: die Abhängigkeit der Löslichkeit der basischen Monomere in der Cyclohexanphase vom Grad der Protonierung. Es wurde gaschromatographisch der Anteil des Monomers im Cyclohexan ermittelt. Die durch die pH-Wert-Änderung bewirkte Deprotonierung der basischen Monomere erhöhte in allen Fällen die Löslichkeit in der Cyclohexanphase. Dies erklärt den verringerten Einbau in das Copolymer unter basischen Bedingungen. Obwohl zum Teil große Mengen basischen Monomers sich außerhalb des eigentlichen Polymerisationsorts – dem Monomertröpfchen – befanden, ist der Anteil im Copolymer höher als die verbliebene Menge in der wässrigen Phase. Dies ließ auf eine Abweichung vom idealen Miniemulsionsmechanismus schließen, der durch die Verwendung des öllöslichen Initiators AIBN begründet werden konnte. Oligomerketten aus basischem Monomer können in der Cyclohexanphase entstehen. Durch den anschließenden Eintritt in die Monomertröpfchen wird die Polymerisation fortgesetzt. So kann auch zunächst für die Polymerisation nicht erreichbares Monomer verbraucht werden.

Der – teilweise vorübergehende – Ausschluss des Monomers aus dem eigentlichen Ort der Polymerisation, dem Monomertröpfchen, ist neben der

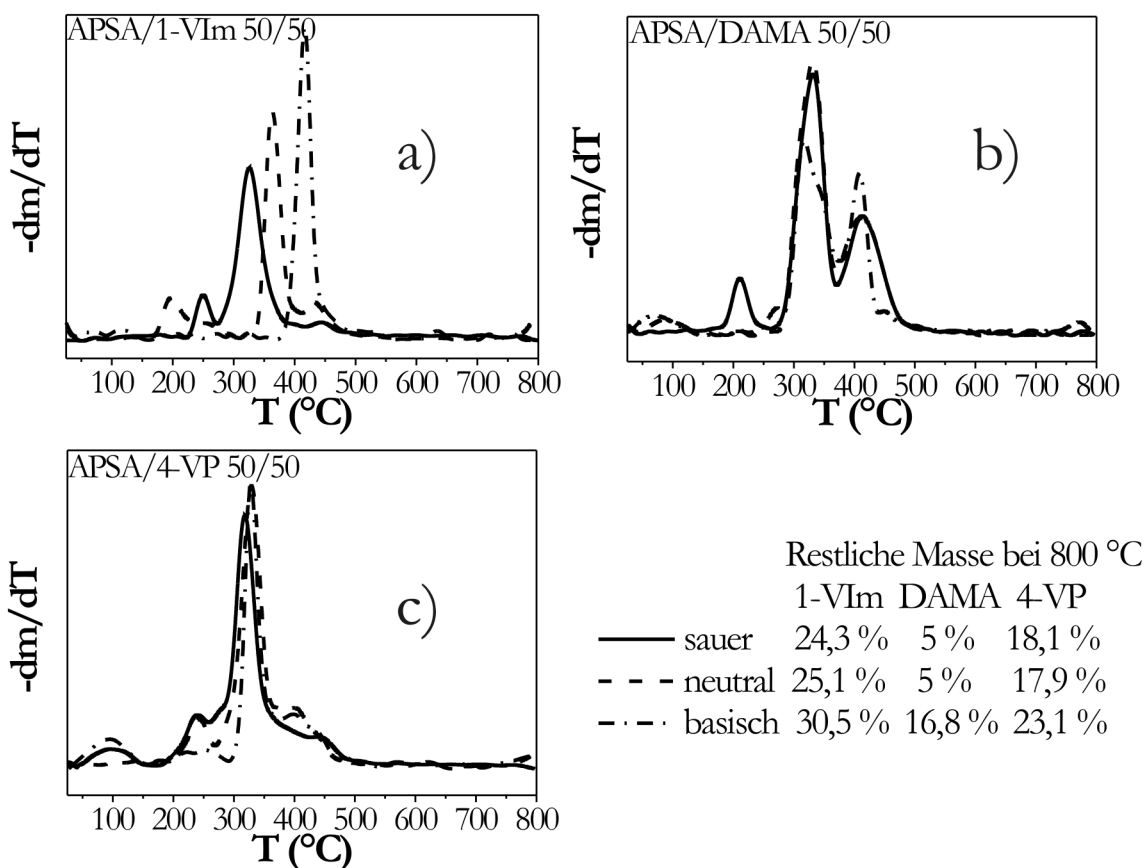
unmittelbaren Änderung der Reaktivität durch den Protonierungsgrad ein weiterer wichtiger Einfluss auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit durch die Änderung des pH-Werts der Monomerphase.

Dies konnte zusätzlich mit Versuchen, bei denen die Monomere getrennt voneinander emulgiert und anschließend zusammen copolymerisiert wurden, und Polymerisationen mit dem Initiator APS aus der Monomerphase heraus, nachvollzogen werden.

### **4.5 Aussagen zu Molmassen und Polymeraufbau**

#### **4.5.1 Thermogravimetrische Analyse der Copolymere**

Die thermogravimetrische Stabilität der verschiedenen Copolymere bei unterschiedlichen Verhältnissen von APSA zum jeweiligen basischen Monomer wurde bereits in Abschnitt 4.3.4 betrachtet. In Abb. 43 ist beispielhaft für die Monomerzusammensetzung 50/50 mol-% der Einfluss der verschiedenen pH-Werte bei der Copolymerisation auf die thermische Stabilität der Produkte dargestellt.



**Abb. 43:** Thermogravimetrische Kurven von APSA-Copolymeren mit a) 1-VIm, b) DAMA und c) 4-VP. Monomermischung zu Beginn der Reaktion: 50/50 mol-%. Restliche prozentuale Massen bei 800 °C sind in der Legende angegeben. (SW 206, SW 208, SW 216, SW 217, SW235, SW 237, SW256, SW 270, SW 280)

Für jedes Monomersystem wird deutlich, dass der Zersetzungsverlauf des jeweiligen basischen Polymers den der Copolymere dominiert, obwohl APSA prozentual zur Hälfte oder sogar etwas mehr im Copolymer enthalten ist. Dies bedeutet nicht, dass die Copolymer-Abbaustufen in Lage und Breite genau denen der basischen Polymere entsprechen, sondern sich die Form und Anzahl der Stufen wiederfindet.

Die Copolymere mit 1-VIm und 4-VP (Abb. 43 a) und c)) weisen eine Hauptzersetzungsstufe auf. Im Unterschied zu den Copolymeren mit 1-VIm bleibt

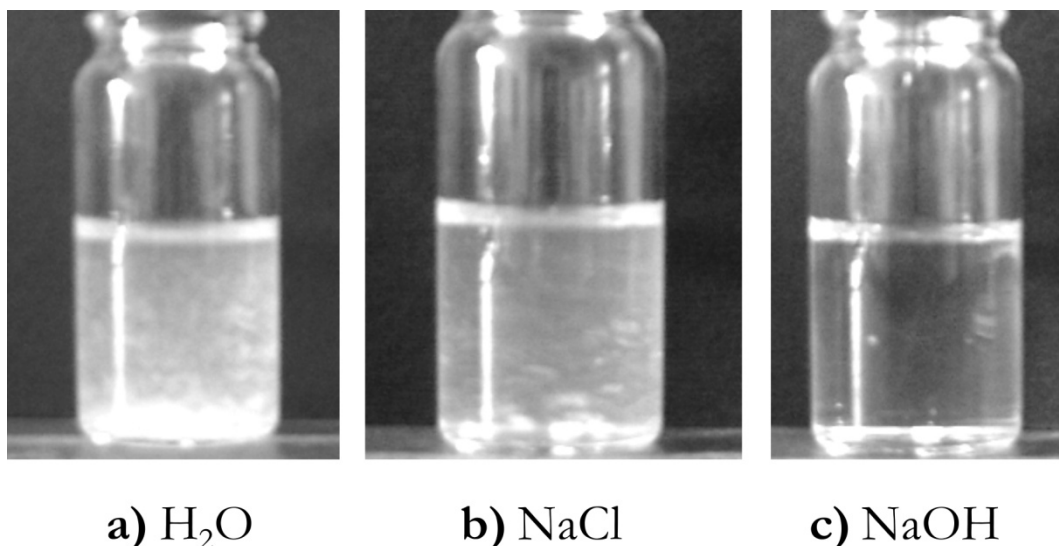
bei 4-VP der Temperaturbereich dieser Stufe konstant. Unter sauren und neutralen Bedingungen kommt es zusätzlich zu einer Verbreiterung des Abbaubereichs, bedingt durch die breiten Zersetzungsstufen des P(APSA) ohne Na<sup>+</sup>-Gegenkation und protonierten P(4-VP).

Das Copolymer mit APSA und 1-VIm zeigt klare Unterschiede bei der thermischen Stabilität für die verschiedenen pH-Bereiche. Der Hauptzersetzungspeak verschiebt sich mit sinkendem pH-Wert zu niedrigeren Temperaturen. In Abb. 43 b) ist zu sehen, dass das Copolymer mit DAMA kaum durch die pH-Wert-Änderungen beeinflusst wird. Die etwas niedrigere Stabilität im sauren Milieu zeigt sich durch einen zusätzlichen Peak zwischen 190 und 250 °C.

Zusätzlich sind die prozentualen Anteile der Masse, die sich auch nach der Erhitzung auf 800 °C nicht verflüchtigt haben, angegeben. Daraus lässt sich folgendes ableiten: Der Einsatz von ringförmigen Strukturen wie bei 1-VIm und 4-VP erhöhen die thermische Stabilität der resultierenden Copolymere für alle pH-Bereiche im Vergleich zum eingesetzten Methacrylat DAMA. Unter basischen Bedingungen verschieben sich nicht nur die Zersetzungstemperaturen zu höheren Werten, auch der nicht zersetzbare Teil des Copolymers erhöht sich bei allen Monomersystemen. Dies liegt zum einen an dem dann etwas höheren molaren Anteil des thermisch stabileren APSAs im Copolymer. Zum anderen ist die Bildung von schwer zersetzbaren Na<sup>+</sup>-Salzen möglich.

#### **4.5.2 Löslichkeit der Copolymere**

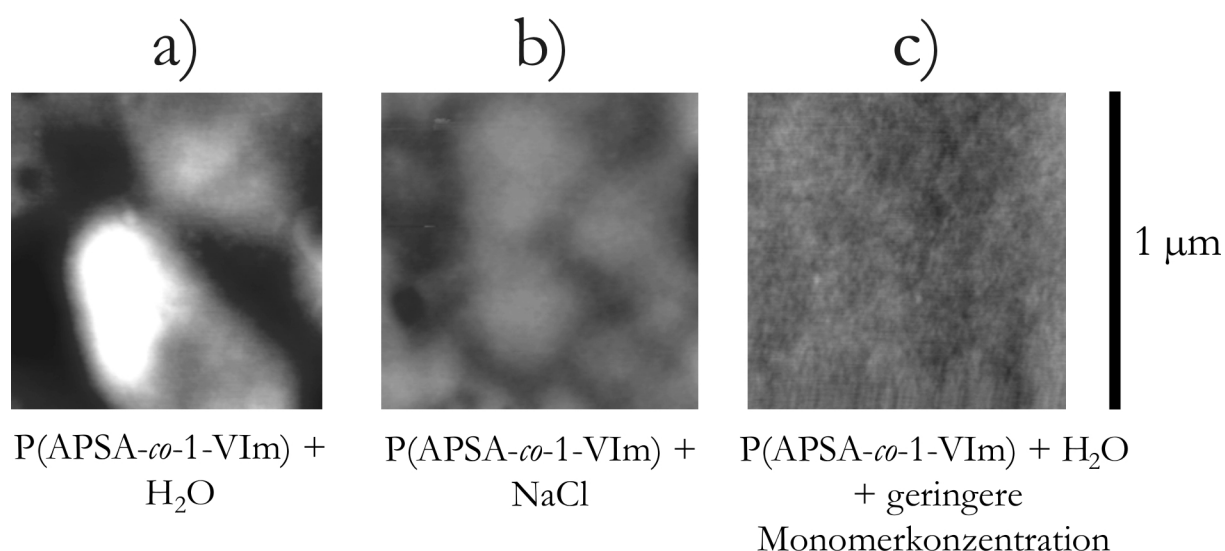
Im Hinblick auf mögliche Anwendungen der Polymere soll ihre Löslichkeit betrachtet werden. Das APSA/1-VIm-Copolymer mit einer Zusammensetzung von 51/49 mol-% soll als Beispiel dienen. In Abb. 44 sind Aufnahmen des Copolymers unmittelbar nach der Beifügung in verschiedene wässrige Lösungsmittel und einmaligem kurzem Schütteln aufgeführt.



**Abb. 44:** Aufnahmen der Polymerdispersionen bzw. -lösungen von  $P(\text{APSA-co-1-VIm})$  (51/49 mol-%), in a) reinem Wasser, b) 1,5 M  $\text{NaCl}$ -Lösung und c) in 1 M  $\text{NaOH}$ -Lösung. (SW 235)

In reinem Wasser (Abb. 44 a)) ist das Copolymer nach wenigen Momenten kaum gelöst, während in einer 1,5 M  $\text{NaCl}$ -Lösung, dem Lösungsmittel für die Viskosimetrie, ein Teil bereits gelöst ist und der Rest deutlich gequollen ist (Abb. 44 b)). Im ersten Fall dauert es noch einige Stunden, im zweiten Fall nur wenige Minuten, bis eine klare Lösung entstanden ist. Wird eine  $\text{NaOH}$ -Lösung verwendet, löst sich das Copolymer unmittelbar. Die Ionen des Natriumchlorids interagieren mit den geladenen funktionellen Gruppen in der Polymerkette und unterbinden so die Anziehungskräfte zwischen den verschiedenen Monomergruppen im Copolymer. Das Lösen wird somit erleichtert. Im Fall von  $\text{NaOH}$  werden die protonierten Stickstoffatome des basischen Polymerbausteins durch die zugefügten  $\text{OH}^-$ -Ionen deprotoniert, wodurch eine Quelle der Wechselwirkungen ausgesetzt wird. Dies führt zu einer noch besseren Löslichkeit.

Wie stark die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen sind, machen die AFM-Aufnahmen in Abb. 45 deutlich.



**Abb. 45:** AFM-Aufnahmen der Polymerdispersionen bzw. -lösungen von P(APSA-co-1-VIm) (51/49 mol-%), in a) reinem Wasser, b) 1,5 M NaCl-Lösung und c) in reinem Wasser, aber das Monomer in der dispergierten Phase war niedriger konzentriert. (SW 235, SW 313)

In reinem Wasser sind Aggregate im  $\mu\text{m}$ -Bereich zu erkennen. Auch mit der NaCl-Lösung als Lösungsmittel ist ein heterogenes System vorhanden, wobei die Aggregate schon diffuser erscheinen, was auf eine bessere Quellbarkeit schließen lässt. In Abb. 45 c) ist ein homogener Film zu erkennen, obwohl auch hier reines Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde. Im Unterschied zu Abb. 45 a) ist in diesem Fall das Produkt der Polymerisation mit einem Phasenverhältnis von 3:1 Cyclohexan zu Wasser und somit geringerer Monomerkonzentration (siehe Abschnitt 4.4.1) hergestellt und analysiert worden. Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss der anziehenden Wechselwirkungen stark von der Dichte der funktionellen Gruppen in der Monomerphase abhängt. Das bedeutet auch, dass die Löslichkeit des Polymers über die Monomerkonzentration während der Synthese beeinflusst werden kann. Dies ist besonders interessant für mögliche Anwendungen als Filter- oder Säulenmaterial, wo der Unlöslichkeit oder dem Quellverhalten eine wichtige Bedeutung zukommt.

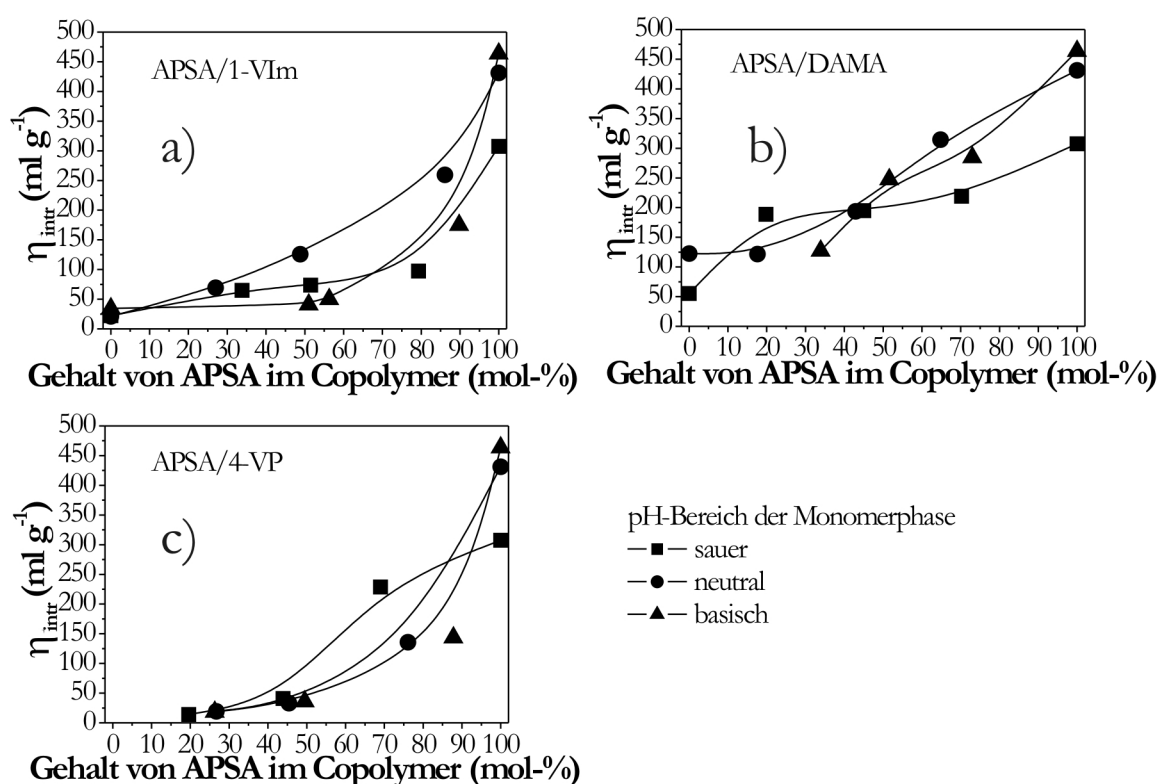


### 4.5.3 Messung der intrinsischen Viskosität und Vergleich mit

#### Messungen der wässrigen GPC

Einer der Vorteile der Polymerisation in (inversen) Miniemulsionen ist die Erzeugung von Polymeren mit sehr hohen Molmassen. Um dieses Kriterium für die in dieser Arbeit synthetisierten Proben überprüfen zu können, werden die intrinsischen Viskositäten der Homo- und Copolymere ermittelt. Dieses Verfahren eignet sich besser als Messungen in der wässrigen GPC, da diese bei den hohen Molmassen bald an die Auflösungsgrenze stößt und dann keine ausreichende Unterscheidung der Proben stattfindet.

Abb. 46 zeigt den Überblick über die intrinsischen Viskositäten für Polymere der verschiedenen Monomersysteme, Monomerzusammensetzungen und pH-Bereiche.

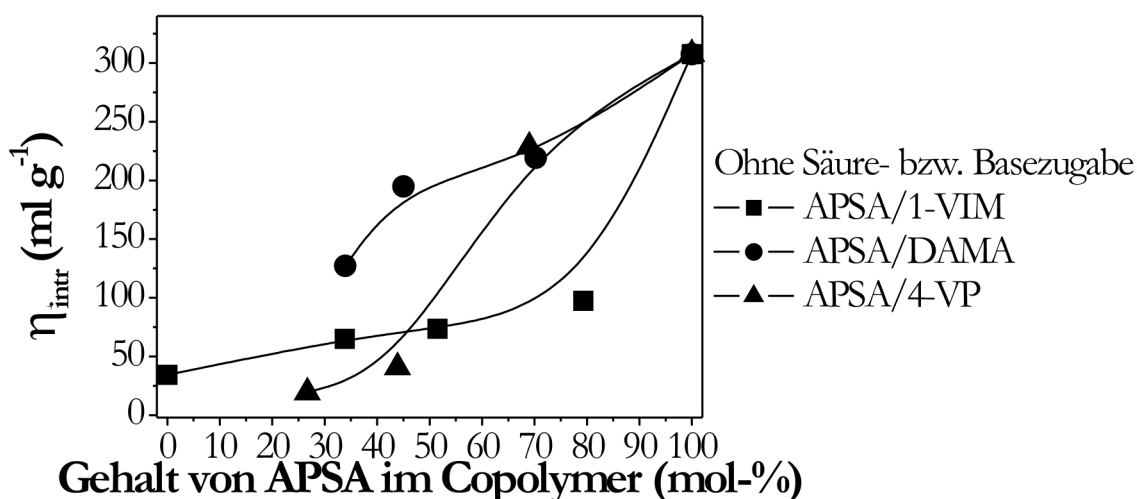


**Abb. 46:** Intrinsische Viskositäten der Homo- und Copolymere bei verschiedenen pH-Bereichen der Monomerphase und Monomerzusammensetzungen zu Beginn der Reaktion. Messung in 1,5 M NaCl, bei 25 °C. (SW 200, SW 201, SW 203-206, SW 208, SW 209, SW 211, SW 212, SW 214, SW 216, SW 217, SW 219, SW 220, SW 223, SW 225-229, SW 231, SW 235, SW 237, SW 238, SW 240, SW 242, SW 244, SW 252, SW 254-256, SW 270, SW 278-280)<sup>[166]</sup>

Für alle Zusammensetzungen und pH-Bereiche gilt, dass eine Erhöhung des APSA-Gehaltes in der Monormischung und somit im Copolymer zu einer Steigerung der Viskosität führt. Dies ist nachvollziehbar, da vom reaktiven APSA im gleichen Reaktionszeitraum mehr Monomere angelagert und so längere Ketten gebildet werden können. Auch die Reaktivitätssteigerung von APSA bzw. Na-APSA durch die Zugabe von NaOH kann in höheren resultierenden Viskositäten abgelesen werden. Für 1-VIm und 4-VP ist der Unterschied der intrinsischen Viskositäten der Copolymere zu denen der APSA-Homopolymere sehr groß (Abb.

46 a) und c)). Bis zu einem Gehalt zwischen 40 und 60 mol-% APSA (eingesetzt waren jeweils 50 mol-%) werden Werte von unter  $150 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten, erst dann steigen die Werte stärker an. Dies ist auf die sehr geringe Reaktivität von 1-VIm und 4-VP zurückzuführen. Für das reaktivere DAMA werden schon für P(DAMA)-Homopolymere intrinsische Viskositäten zwischen 50 und  $150 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen und mit zunehmendem APSA-Gehalt steigen die Werte gleichbleibender an.

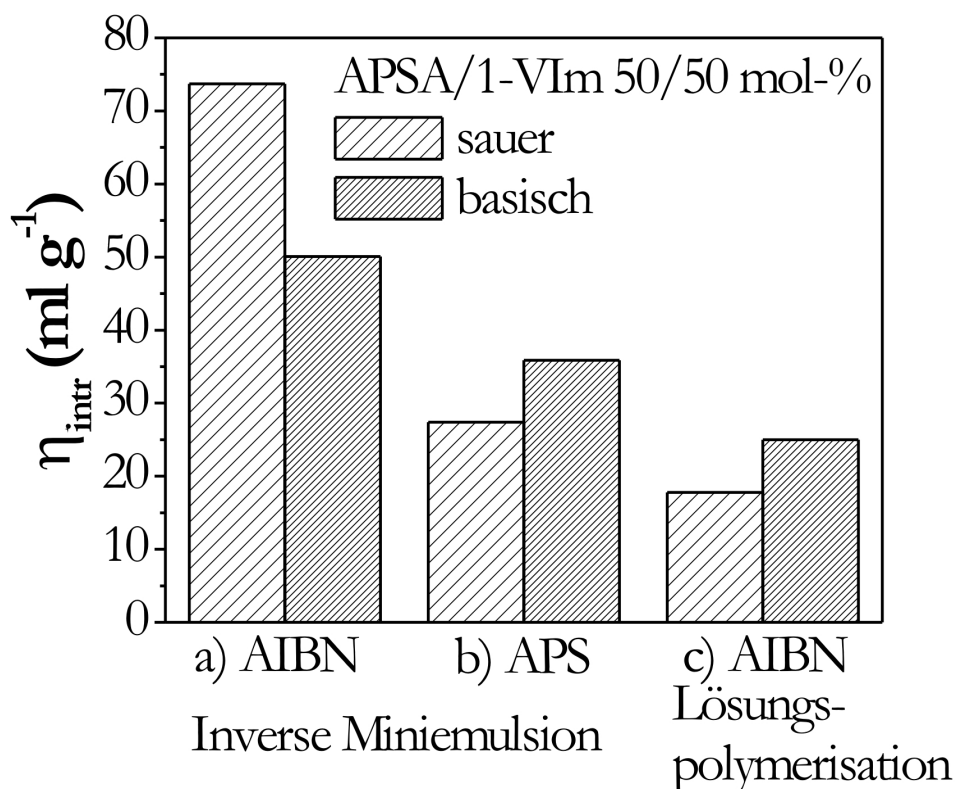
Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit der verschiedenen Copolymere sind in Abb. 47 ausschließlich die Ergebnisse für die Reaktionen mit einer rein wässrigen Monomerphase ohne Säure- oder Basezugabe dargestellt.



**Abb. 47:** Vergleich der intrinsischen Viskositäten der Homo- und Copolymere, die ohne Zugabe von Säure oder Base synthetisiert wurden (SW 200, SW 201, SW 206, SW 209, SW 216, SW 219, SW 223, SW 229, SW 231, SW 235, SW 278)

Die Größenordnung der in Abb. 46 und 47 angegebenen Werte soll mit anderen Arten der Initiierung - APS in Monomerphase - bzw. der Polymerisation in Lösung verglichen werden. Die Copolymerisation von APSA und 1-VIm (50/50

mol-%) soll in Abb. 48 als Beispiel dienen. Mit anderen Monomersystemen und -zusammensetzungen werden vergleichbare Ergebnisse erzielt.



**Abb. 48:** Vergleich der intrinsischen Viskositäten von APSA/1-VIm-Copolymeren mit einem Monomergemisch von 50/50 mol-% bei verschiedenen pH-Werten. Hergestellt mit unterschiedlichen Initiatoren und Polymerisationsarten. (SW 235, SW 262, SW 263, SW 270, Versuche aus unserem Arbeitskreis von F. Schöffner<sup>[154, 156]</sup>)

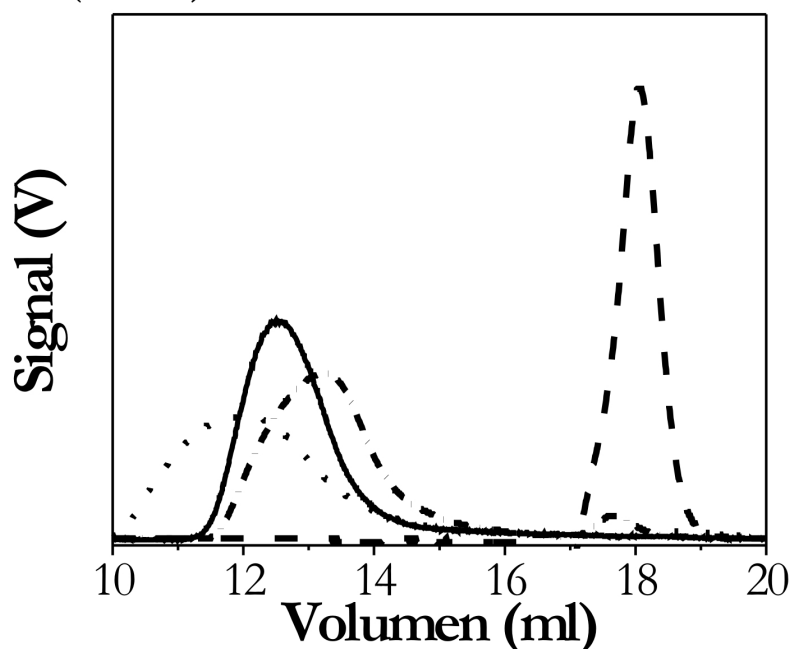
Es zeigt sich ganz eindeutig, dass durch die Polymerisation in inverser Miniemulsion höhere intrinsische Viskositäten und somit längere Polymerketten erzeugt werden können als mit der Lösungspolymerisation.<sup>[154, 156]</sup> Die Art der Initiierung hat einen großen Einfluss auf die Kettenlänge. Bei gleichem Verhältnis von Monomer zu Initiator sind die Viskositäten der mit AIBN initiierten Copolymer etwa doppelt so groß wie die der mit APS initiierten. Dies liegt zum

einen an dem Verlust von Radikalstarten bei der AIBN-Initiierung aus der Cyclohexanphase durch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel oder Emulgator. Zum anderen hat der selektive Eintritt von AIBN-Radikalen sein Vorbild in der „*zero-one*“-Kinetik der herkömmlichen Emulsion (siehe Abschnitt 2.2.1), die zu hohen Molmassen führt, während im Vergleich dazu die APS-Initiierung einer Lösungspolymerisation innerhalb der Monomertröpfchen entspricht. Die Lösungspolymerisation in Ampullen mit AIBN erzeugt Polymere mit intrinsischen Viskositäten im Bereich von 15 bis 25 ml·g<sup>-1</sup>. Die in inverser Miniemulsion erzeugten Polymere haben also um eine Zehnerpotenz größere intrinsische Viskositäten.

Unter basischen Bedingungen werden in Fall b) und c) in Abb. 48 höhere Viskositäten gemessen. Auch in Abb. 46 zeigt sich, dass mit steigendem pH-Wert die Viskositäten tendenziell höher liegen, was durch die erhöhte Reaktivität von Na-APSA auch verständlich ist. Beim Beispiel des APSA/1-VIm-Copolymers in Abb. 48 a) ist dies nicht der Fall. Dies liegt in diesem Fall vornehmlich an der Probenpräparierung vor der Messung. Auch nach mehreren Tagen war die basische Probe nicht vollständig gelöst. Zwar war kein Bodensatz mehr feststellbar, jedoch war die Probe noch etwas trüb, was auf eine unzureichende Lösung der Probe und daraus resultierende geringere Viskosität schließen lässt.

Einige Polymerproben wurden neben der Ermittlung der intrinsischen Viskosität in einer wässrigen GPC vermessen. Ergebnisse sind in Abb. 49 aufgeführt.

- P(APSA-co-1-VIm) 50/50 Monomere zusammen  
 - - - P(APSA-co-1-VIm) 50/50 Monomere getrennt  
 . . . . P(APSA)  
 - - P(1-VIm)



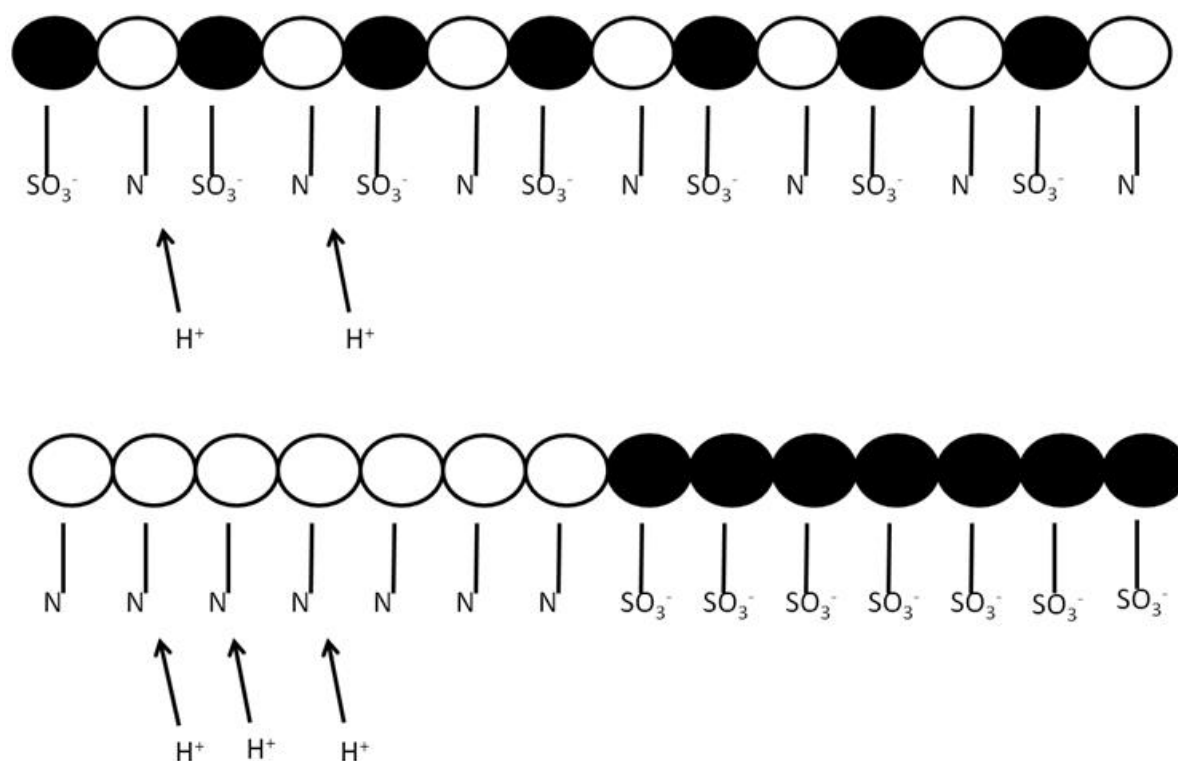
**Abb. 49:** Elutionskurven von APSA und 1-VIm Homo- und Copolymeren. Die Monomere wurden für die Copolymerisation einmal zusammen in der wässrigen Phase gelöst und in Cyclohexan dispergiert bzw. getrennt voneinander. (SW 229, SW 231, SW 235, SW 246)

Die Darstellung erfolgt als Signalintensität gegenüber der Volumenmenge des Flussmittels. Die Umrechnung in Molmassen mittels Lichtstreuung ergibt Werte jenseits von  $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dies liegt im Grenzbereich der Geräteauflösung und ist somit nicht sehr zuverlässig. Der Vergleich des Auftretens der Peaks genügt, um Unterschiede feststellen zu können. So wird das Homopolymer P(APSA) als erstes detektiert, das Homopolymer von 1-VIm erst sehr viel später. Dies entspricht den Ergebnissen der Viskositätsmessungen, bei denen P(APSA) mit  $300 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  sehr lange, P(1-VIm) mit  $40 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  hingegen kurze Polymerketten aufweisen. Zwischen diesen Werten findet sich das Copolymer von APSA und 1-VIm wieder

(durchgezogene Linie). Hierzu lässt sich ein direkter Vergleich mit dem entsprechenden Copolymer mit getrennt präparierten Monomeren ziehen (siehe Kapitel 4.3.1). Die Bildung von P(1-VIm), die schon durch die TGA-Analyse (siehe Abb. 39) gestützt wird, kann auch mit der GPC-Analyse gefestigt werden. Zwischen 17 und 18 ml tritt ein Peak auf Höhe des kurzkettigen Homopolymers von 1-VIm auf. Auch insgesamt wird die Probe später als das herkömmlich hergestellte Copolymer detektiert, was durch den geringen Umsatz im Fall der getrennt bearbeiteten Monomerphasen (siehe Abb. 39) zu erklären ist.

#### **4.5.4 Potentiometrische und konduktometrische Titration der Copolymere**

Die Reaktivität der basischen Monomere und ihr Grad an Löslichkeit in den beiden Phasen der inversen Miniemulsion hat nicht nur Einfluss auf die Gesamtzusammensetzung der Copolymere sondern auch auf die Länge einer Monomersequenz innerhalb der Polymerkette. Zur Untersuchung dieser Verteilung wird die potentiometrische Titration mit Unterstützung durch die konduktometrische Titration verwendet. Das stark vereinfachte Prinzip der Messungen ist in Schema 16 dargestellt.



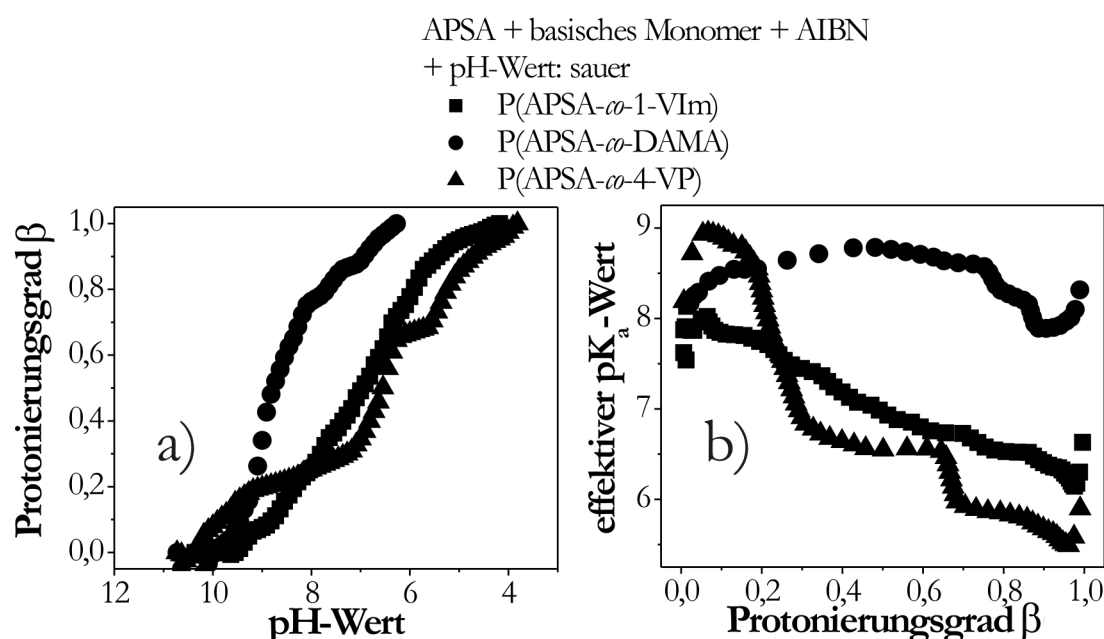
**Schema 16:** Vereinfachte Darstellung der Protonierung der basischen Monomere im Polymer bei kurzen (oben) und langen (unten) Monomersequenzen in der Polymerkette.

Ist das basische Monomer gut in der Polymerkette verteilt - nur im Extremfall alternierend - so finden die einzelnen Protonierungen unbeeinflusst voneinander statt (siehe Schema 6 oben). Der theoretische effektive  $\text{pK}_a$ -Wert des Copolymers als Wert für die Protonierungsfähigkeit bleibt daher während der Titration konstant. Treten lange Sequenzen des gleichen Monomers in der Polymerkette auf, so behindern bereits protonierte funktionelle Gruppen eine weitere Protonierung elektrostatisch (siehe Schema 6 unten). Die Folge ist eine Abnahme des  $\text{pK}_a$ -Werts im Laufe der Titration aufgrund einer schlechteren effektiven Protonierungsfähigkeit.

Der simultanen Messung von pH-Wert und Leitfähigkeit folgt die Berechnung der Protonierung und des effektiven  $\text{pK}_a$ -Werts wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Es werden die Copolymere nach Abschluss der Reaktion (120 Minuten) in NaOH-Lösung gelöst und mit Salzsäure titriert. Abb 49 zeigt diese Ergebnisse für die



Copolymere von APSA mit den drei basischen Monomeren, eingesetzt in äquimolarem Verhältnis.

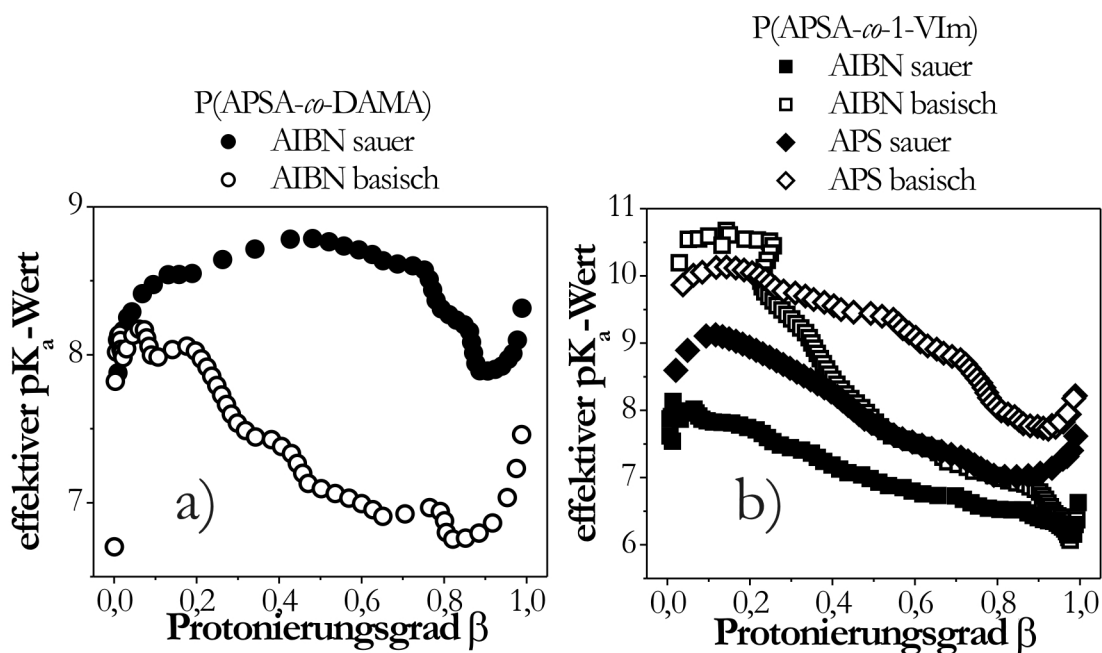


**Abb. 50:** Titration der verschiedenen APSA-Copolymere (Monomerzusammensetzung 50/50 mol-%) . a) Grad der Protonierung gegenüber der pH-Wert-Änderung während der Titration, b) Verlauf des effektiven  $pK_a$ -Werts während der Protonierung. (SW 206, SW 216, SW 235)

Für das APSA/DAMA-Copolymer zeigt sich in Abb. 50 a), dass die Protonierung über einen engen pH-Bereich hinweg stattfindet. Bei einem pH-Wert von 11 gestartet, ist die Protonierung bei pH 7 abgeschlossen. Das bedeutet, dass die hinzu titrierten  $H^+$ -Ionen gut an das Polymer angelagert werden und nicht zur Erniedrigung des pH-Werts der Polymerlösung verfügbar sind. Die Copolymere mit 1-VIm und 4-VP lassen sich weniger schnell protonieren und somit zieht sich die Protonierung über einen größeren pH-Bereich bis zu einem pH-Wert von etwa 4 hin. Dieser Verlauf ist schon ein erster Hinweis auf die jeweilige Verteilung der basischen Monomere im Copolymer. Die aus dem Protonierungsgrad berechneten effektiven  $pK_a$ -Werte in Abb. 50 b) geben genaueren Aufschluss über die relative Länge der Monomersequenzen. Der Wert bleibt für das APSA/DAMA-Copolymer

während der Titration nahezu konstant. Dies weist auf eine gute - nicht zwingend alternierende - Verteilung der beiden Monomere in der Polymerkette hin. Dies ist für die beiden reaktiven Monomere APSA und DAMA und durch die Anziehungskräfte zwischen den sauren und basischen funktionellen Gruppen auch sehr wahrscheinlich. Für die Copolymere mit 1-VIm und 4-VP nimmt der effektive  $pK_a$ -Wert im Verlauf der Messung ab, was bedeutet, dass längere Sequenzen der basischen Monomere in der Polymerkette auftreten. Für 4-VP kommt hinzu, dass der Abfall des  $pK_a$ -Werts stufenweise erfolgt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Abfolge von 4-VP in der Polymerkette hier besonders lang ausgeprägt ist. So wird zunächst bis zu einem Protonierungsgrad von 0,5 reine 4-VP-Monomersequenzen protoniert (höchstens mit sehr wenig APSA versetzt). Der  $pK_a$ -Abfall erfolgt durch die enorme elektrostatische Hinderung sehr schnell. Anschließend werden die Bereiche des Copolymers protoniert, in denen sich APSA- und 4-VP-Bereiche in kürzeren Abständen abwechseln. Durch die Abwechslung mit saurem APSA ist der Abfall flacher, das 4-VP für eine Protonierung also leichter zugänglich.

Abb. 51 zeigt, inwieweit der pH-Wert und die Art der Initiierung die Längen der Monomersequenz beeinflusst. Die Copolymerisationen von APSA und DAMA mit AIBN unter sauren und basischen Bedingungen werden in Abb. 51 a) verglichen. Die Steigerung der Reaktivität von APSA durch die Zugabe von  $Na^+$ -Ionen unter basischen Bedingungen und die Steigerung der Löslichkeit von deprotoniertem DAMA in der Cyclohexanphase lässt erwarten, dass die Verteilung der Monomere in der Polymerkette weniger homogen ist als unter sauren Bedingungen.



**Abb. 51:** Titration verschiedener APSA-Copolymerer. Verlauf des effektiven  $pK_a$ -Werts bei a) Änderungen des pH-Werts im Monomerbereich und b) zusätzlich Anwendung verschiedener Initiatoren. (SW 216, SW 217, SW 235, SW 262, SW 263, SW 270)

Diese Annahme wird bestätigt, da der  $pK_a$ -Wert für das im basischen pH-Bereich synthetisierte Copolymer im Verlauf der Titration abnimmt, wenn auch nicht sehr stark im Vergleich zu dem Verlauf der  $pK_a$ -Werte der 1-VIm Copolymerer in Abb. 51 b). Unter basischen Bedingungen und mit AIBN-Initiierung ist hier die Abnahme am größten. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Elementaranalyse zur Copolymerzusammensetzung (siehe Abschnitt 4.4.7), wo zu Beginn der Reaktion zunächst das  $\text{Na}^+$ -APSA polymerisiert und 1-VIm verzögert eingebaut wird. Das Plateau zu Beginn dieser Titration indiziert möglicherweise sehr ausgeprägte 1-VIm-Gruppen im Copolymer, so dass bis zu einem Protonierungsgrad von 0,25 die elektrostatische Abstoßung keinen Einfluss auf die Durchführbarkeit der Protonierung hat. Die anderen Polymere zeigen auch Abnahmen der  $pK_a$ -Werte, allerdings sind die negativen Steigungen weniger steil und sie ähneln sich untereinander. Auch das stimmt mit den Ergebnissen der

Elementaranalyse überein und zeigt, dass nicht die Art der Initiierung oder der pH-Wert allein, sondern das Zusammenspiel von beidem die Monomersequenz beeinflusst.

Umgekehrte Titrationskurven einiger Proben von sauren zu basischen pH-Werten zeigen keinen Unterschied für die Titrationskurven und den Verlauf der resultierenden pK<sub>a</sub>-Werte. Das zeigt, dass die Wechselwirkungen der Na<sup>+</sup>-Kationen mit den Copolymeren keine Rolle bei den Messungen spielen. Es macht aber einen Unterschied für die (Start)-Position der pH-Bereiche und pK<sub>a</sub>-Intervalle, da die pH-Werte der reinen Polymerlösungen unterschiedlich sind und dadurch die Menge an NaOH zur Erreichung des pH-Werts von 12 zu Beginn (siehe Abschnitt 3.3.2) variiert. Zudem hat die Erreichbarkeit der funktionellen Gruppen einen Einfluss auf den effektiven pK<sub>a</sub>-Wert, so dass physikalische Wechselwirkungen und Verschlaufungen der Polymerketten die Position - nicht den Verlauf - verschieben können.

#### **4.5.5 Fazit**

In diesem Abschnitt wurde mit verschiedenen Methoden der Aufbau der Polymere untersucht und es konnten verschiedene Schlussfolgerungen der vorangegangenen Abschnitte mit der Analytik gestützt werden.

Die Betrachtung der thermischen Stabilität der Copolymere setzte die Beobachtungen bei den Homopolymeren fort. Die Bildung von Na<sup>+</sup>-APSA und unprotoniertem basischen Monomer durch NaOH-Zugabe erhöhte die Zersetzungstemperatur. Die Untersuchung der Löslichkeiten der Proben in Abhängigkeit von Herstellungsverfahren und Lösungsmittel gab Hinweise auf mögliche Anwendbarkeiten der verschiedenen Polymere. Die intrinsischen Viskositäten der Polymere spiegelten die Ergebnisse bei der Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wider. Je höher der Anteil an APSA an Polymer und je reaktiver das basische Monomer, desto höher waren die gemessen

Viskositätswerte, mit denen man Rückschlüsse auf die Molmassen ziehen konnte. Die GPC war wegen der sehr hohen Molmassen weniger zur Molmassenbestimmung geeignet, jedoch konnte damit die Auftrennung von Homo- und Copolymeranteilen in einer Probe erreicht werden. Mit der potentiometrische und konduktometrische Titration schließlich konnte die Länge der Sequenzen gleicher Monomere in der Polymere mit einer einfachen Methode dargestellt werden. Auch hier fand sich die Bestätigung von vorherigen Ergebnissen: Je reaktiver das basische Monomer war, desto besser verteilt es sich in der Copolymerkette und der verzögerte Einbau unter basischen Bedingungen führte zu langen Sequenzen gleicher Monomere.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Homo- und Copolymerisation von 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (APSA) und basischen Monomeren wie 1-Vinylimidazol (1-VIm), 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DAMA) und 4-Vinylpyridin (4-VP) in inversen Miniemulsionen durchgeführt werden konnten. Es konnten inverse Miniemulsionen hergestellt werden, die mehrere Tage stabil waren. Die Polymerisationsreaktion erfolgte schneller als in vergleichbaren Lösungspolymerisationen, oft wurde der Grenzümsatz in weniger als einer Stunde erreicht.

Ein entscheidender Faktor für die Beständigkeit der schwierig zu stabilisierenden inversen Miniemulsion war die Wahl des passenden Emulgators. Bei der Reaktion von APSA und 1-VIm waren Span 80, ein Gemisch aus Span 80/Brij 76, PEG-Distearat und verschiedene Pluronic-PE-Typen nur bedingt geeignet. Es wurde bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Monomerphase, und mehr benötigt, um ein stabiles Emulsionssystem zu erzeugen. Die großen Mengen an Emulgator behinderten die Polymerisation, bei der der Initiator AIBN von der kontinuierlichen Phase in die Monomertröpfchen eindrang, sowohl sterisch als auch durch Nebenreaktionen. Das Resultat waren niedrige Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten und niedrige Grenzümsätze.

Bessere Ergebnisse ließen sich mit Lubrizol U und Addconate WO erzielen, mit nur etwa 3 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Monomerphase, ließen sich stabile inverse Miniemulsionen erzeugen. Mit Addconate WO erhält man Partikelgrößen im Bereich um 200 nm, die Durchmesser mit anderen Emulgatoren sind mit 200 bis 300 nm größer. Mit steigender Emulgatorkonzentration wurde die Partikelgrößenverteilung zwar schmaler, eine Minimalgröße unter 100 nm war aufgrund der Anlagerungsgeschwindigkeit der Emulgatoren nicht möglich. Dies wurde mittels DLS- und AFM-

Messungen gezeigt. Zudem erniedrigt auch hier ein hoher Emulgatorgehalt die Umsätze. Mit 3 % (0,3 g) Addconate WO wurden nahezu vollständige Umsätze erzielt. Daher wurde dieser Emulgator in dieser Konzentration für weitere Untersuchungen verwendet.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Anfangszusammensetzung des Monomergemischs auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Umsatz zeigte sich, dass durch einen steigenden Gehalt an APSA sowohl die Reaktionen schneller verliefen, als auch die Grenzümsätze anstiegen. Höhere Molmassen bei steigendem APSA-Gehalt konnten aus steigenden intrinsischen Viskositäten gefolgert werden. Dies lag nicht allein an den separaten Reaktivitäten der einzelnen Komponenten. Ein weiterer wichtiger Faktor war der Protonierungsgrad der basischen Monomere, der vom eingesetzten Verhältnis APSA/basisches Monomer abhängt. Dadurch veränderte sich auch die Copolymerzusammensetzung während der Reaktion je nach Anfangszusammensetzung unterschiedlich. Dies führte zu Unregelmäßigkeiten beim Einbau der Monomere in die Polymerkette, was durch die Auftragung der jeweiligen molaren Umsätze der beiden reagierenden Monomere visualisiert wurde. Neben der Elementaranalyse wurde die Copolymerzusammensetzung mit IR- und TGA-Messungen durch charakteristische Peaks bzw. Abbaustufen verfolgt. Die potentiometrische und konduktometrische Titration von Polymerlösungen konnte die unterschiedlichen Verteilungen der Monomere in der Polymerkette durch verschiedene Geschwindigkeiten bei der Protonierung der Polymere sichtbar machen.

Die Zugabe eines Lipophobs wie NaCl zur Stabilitätsverbesserung erwies sich als nicht nötig. Die Partikelgröße und -größenverteilung blieb weitestgehend unbeeinflusst. Der Umsatz und der untersuchte 1-VIm-Gehalt im Copolymer hingegen wurde aktiv durch die NaCl-Zugabe verändert, so dass die Verwendung des in Cyclohexan fast unlöslichen APSA, sowie NaOH und

HCl zur Einstellung des pH-Werts, die im folgenden Absatz beschrieben wird, zur Stabilisierung ausreichte.

Unterschiedliche Monomierzusammensetzungen saurer und basischer Monomere erzeugten unterschiedliche pH-Werte. Die gezielte Einstellung des pH-Werts bewirkte durch die Änderung des Gegenkations von APSA von  $H^+$  zu  $Na^+$  eine Beschleunigung dieser Homopolymerisation. Bei den basischen Monomeren bewirkte die Protonierung eine Erhöhung der Reaktivität. Allerdings in unterschiedlichem Ausmaß: Während sich die Geschwindigkeit der 1-VIm durch Delokalisierung der positiven Ladung kaum veränderte und sich reines 4-VP bei Säurezugabe zersetzte, erhöhte sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $r_p$  von DAMA beim Übergang von basischen zu sauren Bedingungen um eine Zehnerpotenz. Die Protonierung der basischen Monomere bzw.  $H^+$  als Gegenkation für APSA verschlechterte die thermische Stabilität der Homopolymere. Im FTIR konnte deutlich die Protonierung durch die Banden der  $N^+H$  und  $O-H$ -Schwingungen verfolgt werden.

Die Copolymerisationen unter Einstellung des pH-Werts spiegelten die für die Homopolymerisationen genannten Trends wider, was ebenfalls mit TGA-Messungen und IR-Spektroskopie untersucht wurde. Je nach pH-Wert der Anfangsmonomermischung bewirkte die Einstellung des gewünschten pH-Werts mit Base eine Beschleunigung durch Bildung von  $Na^+$ -APSA, oder mit Säure eine Beschleunigung durch Protonierung des jeweiligen basischen Monomers, wobei die Vorgänge gegenläufig waren. Der pH-Bereich beeinflusste auch den Verlauf der Copolymerzusammensetzung während der Reaktion. So stieg der Gehalt von 1-VIm unter basischen Bedingungen erst langsam an, während er unter sauren Bedingungen annähernd konstant war. Der Grund dafür war ein weiterer Faktor, der in die Copolymerisation in inversen Miniemulsionen einwirkt: die Abhängigkeit der Löslichkeit der basischen Monomere in der Cyclohexanphase vom Grad der Protonierung. Es



wurde gaschromatographisch der Anteil des Monomers im Cyclohexan ermittelt. Zusätzlich konnte mit Versuchen, bei denen die Monomere getrennt voneinander emulgiert und anschließend zusammen copolymerisiert wurden, die Grad der Wanderung durch die kontinuierliche Phase anhand des gebildeten Co- und Homopolymers nachvollzogen werden, wobei letzteres entstand, wenn die Löslichkeit in Cyclohexan gering war. Desweiteren zeigten Versuche mit APS als wasserlöslichen Initiator niedrigere Gehalte an basischem Monomer unter basischen Bedingungen, was nachwies, dass das Monomer von der ausschließlichen Reaktion im Tröpfchen ausgenommen war, wenn es sich in der Cyclohexanphase befand.

Die Copolymerisationsreaktion saurer und basischer Monomere in inverser Miniemulsion wurde im Bezug auf Reaktionseinflüsse und deren Auswirkungen auf die Produkte untersucht. Für die Zukunft erscheint eine eingehendere Analyse bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Fällungs- und Filtrationsmedien, als Verdickungs- oder Absorbermaterialien, mit besonderem Augenmerk auf die Löslichkeit bzw. Quellbarkeit der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Copolymere, sinnvoll. Die Entwicklung einer in-line-Methode zur bequemen Umsatzermittlung ist ebenfalls wünschenswert.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] K. Gottlob, **1913**, Patent ,US 1065522.
- [2] F. Hofman, K. Delbrück, *Ger. Pat. 250690* **1909**, Deutschland.
- [3] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 3069.
- [4] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1973**, 11, 503.
- [5] J. Ugelstad, F. K. Hansen, S. Lange, *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 507.
- [6] K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* **2000**, 33, 2370.
- [7] M. Willert Dissertation, Universität Potsdam, **2001**.
- [8] “Makromoleküle”, Band 1, H.-G. Elias, Hüthig & Wepf Verlag.
- [9] „Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization“, Hrgb. A. M. van Herk **2005**, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK.
- [10] “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, Hrgb. P. A. Lovell und M. S. El-Aasser **1997**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
- [11] “Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach”, R. G. Gilbert **1995**, Academic Press, London, UK.
- [12] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1428.
- [13] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 592.
- [14] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, 1, 169.
- [15] W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **1957**, 24, 314.
- [16] J. T. O’Toole, *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 1291.

- [17] J. Ugelstad, P. Mørk, J. O. Aasen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1967**, 5, 2281.
- [18] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 2423.
- [19] W. J. Priest, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 1077.
- [20] R. Patsiga, M. Litt, V. Stannett, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 801.
- [21] K. Giskehaug, *Symposium on Chemical and Polymer Process*, **1965**, London.
- [22] R. M. Fitch, M. B. Prenosil, K. J. Sprick, *J. Polym. Sci., Part C* **1969**, 27, 95.
- [23] R. M. Fitch, L. B. Shih, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1975**, 56, 1.
- [24] R. M. Fitch, R. C. Watson, *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 68, 14.
- [25] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1953.
- [26] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 3033.
- [27] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 3047.
- [28] P. J. Feeney, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1984**, 17, 2520.
- [29] I. Kühn, K. Tauer, *Macromolecules* **1995**, 28, 8122.
- [30] P. Nazaran, K. Tauer, *Macromol. Symp.* **2007**, 259, 274.
- [31] J. S. Guo, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, **1989**, 27, 691.
- [32] J. S. Guo, E. D. Sudol, J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, *Journ. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30, 703.
- [33] J. O. Stoffer, T. Bone, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 2641.
- [34] „Makromolekulare Chemie“ M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier **2003**, Birkhäuser Verlag, Basel, Schweiz.

- [35] R. M. Fitch, C H. Tsai in „Polymer Colloids“, Hrgb. R. M. Fitch **1971**, Plenum Press, New York, USA.
- [36] A. R. Goodall, M. C. Wilkinson. J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 2193.
- [37] K. Tauer, H. Hernandez. S. Kozempel. O. Lazareva, P. Nazaran, *Coll. Polym. Sci.* **2008**, *286*, 499.
- [38] B. R. Morrison, R. G. Gilbert, *Macromol. Symp.* **1995**, *92*, 13.
- [39] S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Polymer* **2007**, *48*, 6965.
- [40] Y. J. Chou, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Dispers. Sci. Technol.* **1980**, *1*, 129.
- [41] K. Landfester in „Colloid Chemistry II“ von M. Antonietti, Springer Verlag, **2003**.
- [42] “The Acoustic Bubble”, T. G. Leighton, **1997**, Academic Press Inc.
- [43] T. G. Mason, J. Bibette, *Langmuir* **1997**, *13*, 4600.
- [44] K. Fontenot, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 373.
- [45] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontenot, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *175*, 129.
- [46] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
- [47] K. Landfester, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 765.
- [48] K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896.
- [49] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 231.
- [50] M. Manea, A. Chemtob, M. Paulis, J. C. de la Cal, M. J. Barandiaran, J. M. Asua, *AIChE Journal* **2008**, *54*, 289.

- [51] R. Dyllick-Brenzinger, R. J. Leyrer, A. Brockmeyer, M. Schmid, R. Ettl, Patent WO 2005070912, **2005**.
- [52] W. I. Higuchi, J. Misra, *J. Pharm. Sci.* **1962**, *51*, 459.
- [53] A. J. Webster, M. E. Cates, *Langmuir* **1998**, *14*, 2068.
- [54] P.J. Blythe, B. R. Morrison, K. A. Mathauer, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6944.
- [55] C. M. Miller, P. J. Blythe, E. D. Sudol, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2365.
- [56] P. J. Blythe, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 179.
- [57] J. Reimers, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 1833.
- [58] J. Reimers, A. H. P. Skelland, F. J. Schork, *Polym. React. Eng.* **1995**, *3*, 235.
- [59] B. Saethr, P. C. Mork, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 2951.
- [60] C. S. Chern, T. J. Chen, *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Asp.* **1998**, *138*, 65.
- [61] C. S. Chern, Y. C. Liou, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2051.
- [62] J. Reimers, F. J. Schork, *Polym. React. Eng.*, **1996**, *4*, 135.
- [63] J. Reimers, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1085.
- [64] P. J. Blythe, A. Klein, E.D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4449.
- [65] J. Ugelstad, P.C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1980**, *13*, 101.
- [66] D. Mouran, J. Reimers, J. F. Schork, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1073.

- [67] S. Wang, G. W. Poehlein, J. F. Schork, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 595.
- [68] R. H. Ottewill in “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, Hrsgb. P. A. Lovell und M. S. El-Aasser **1997**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
- [69] C. D. Lack, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, F. M. Fowkes, *ACS Symp. Ser.* **1985**, 272, 345.
- [70] Y. J. Chou, M. S. El-Aasser in “Polymer Colloids”, Hrsgb. R. M. Fitch **1980**, Plenum Press, New York, USA.
- [71] F. Boisson, I. Uzulina, A. Guyot, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1135.
- [72] W. Heller, T. L. Pugh, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1778.
- [73] [www.Fluka.de](http://www.Fluka.de)
- [74] [www.Merck.de](http://www.Merck.de)
- [75] S. Wang, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 2157.
- [76] Y. S. Leong, G. Riess, F. Candau, *J. Chim. Phys. Phys.-Chem. Biol.* **1981** 78, 279.
- [77] M. Willert, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 825.
- [78] J. Hernández-Barajas, D. J. Hunkeler, *Polymer* **1997**, 38, 449.
- [79] M. Manguian, M. Save, C. Chassenieux, B. Charleux, *Colloid Polym. Sci.* **2005**, 284, 142.
- [80] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311.
- [81] K. Ouzineb, H. Hua, R. Jovanovic, M. A. Dubé, T. F. McKenna, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1343.
- [82] D. Urban, B. Schuler, J. Schmidt-Thümmes in „Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization“, Hrsgb. A. M. van Herk **2005**, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK.

- [83] F. Candau in “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, Hrgb. P. A. Lovell und M. S. El-Aasser **1997**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
- [84] Dow Chemical, Midland USA, Patent GB841127, **1960**.
- [85] J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski, J. B. Shaffer, R. M. Wiley, *Adv. Chem. Ser.* **1962**, *34*, 32.
- [86] D. Hunkeler, A. E. Hamielec, W. Baade, *Polymer* **1989**, *30*, 127.
- [87] I. Capek, *Polym. Journ.* **2004**, *36*, 793.
- [88] I. Capek, L. Fialová, D. Berek, *Design. Monom. Polym.* **2008**, *11*, 123.
- [89] W. Baade, K.-H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 235.
- [90] D. Hunkeler, *Polym. Intern.* **1992**, *27*, 23.
- [91] V. F. Kurenkov, V. A. Myagchenrov, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **1991**, *30*, 367.
- [92] F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 193.
- [93] M. T. Carver, F. Candau, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 2179.
- [94] I. Capek, *Design. Monom. Polym.* **2003**, *6*, 399.
- [95] V. Vaskova, V. Juranicova, J. Barton, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 989.
- [96] J. Barton, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 399.
- [97] C. S. Chern, T. J. Chen, Y. C. Liou, *Polymer* **1998**, *39*, 3767.
- [98] K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 820.
- [99] X. Q. Wu, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 1691.
- [100] X. Q. Wu, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 2855.

- [101] J. Delgado, M. S. El-Aasser, C. A. Silebi, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 193.
- [102] M. do Amaral, J. M. Asua, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 4222.
- [103] K. Ouzineb, C. Graillat, T. F. McKenna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 745.
- [104] R. Rodriguez, M. J. Barabdiaran, J. M. Asua, *Macromolecules* **2007**, 40, 5735.
- [105] J. M. Asua, V. S. Rodriguez, C. A. Silebi, M. S. El-Aasser, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, 35/36, 59.
- [106] R. Jovanovic, M. A. Dubé, *Polym. Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 958.
- [107] H. Hua, M. A. Dubé, *Polym. React. Eng.* **2002**, 10, 21.
- [108] C. Wang, F. Chu, A. Guyot, C. Gauthier, F. Boisson, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 3927.
- [109] D. Li, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 101, 2304.
- [110] M. F. Cunningham, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1351.
- [111] P. J. MacLeod, R. Barber, P. G. Odell, B. Keoshkerian, M. K. Georges, *Macromol. Symp.* **2000**, 155, 31.
- [112] M. Lansalot, C. Farcet, B. Charleux, J. P. Vairon, R. Pirri, P. Tordo, *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 138.
- [113] M. F. Cunningham, K. Tortosa, J. W. Ma, K. B. McAuley, B. Keoshkerian, M. K. Georges, *Macromol. Symp.* **2002**, 182, 273.
- [114] C. Farcet, M. Lansalot, B. Charleux, R. Pirri, J. P. Vairon, *Macromolecules* **2000**, 33, 8559.
- [115] T. Prodpan, V. L. Diemonie, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromol. Symp.* **2000**, 155, 1.



- [116] C. Farcet, C. Burguière, B. Charleux, *Surf. Sci. Ser. Colloidal Polym.* **2003**, *115*, 23.
- [117] B. Charleux, J. Nicolas, *Polymer* **2007**, *48*, 5813.
- [118] H. de Brouwer, J. G. Tsavalas, F. J. Schork, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9239.
- [119] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2484.
- [120] W. W. Smulders, C. W. Jones, F. J. Schork, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9345.
- [121] W. W. Smulders, C. W. Jones, F. J. Schork, *AIChE Journal* **2005**, *51*, 1009.
- [122] M. Lansalot, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7582.
- [123] H. Lee, J. M. Lee, S. E. Shim, B. H. Lee, S. Choe, *Polymer* **2005**, *46*, 3661.
- [124] [www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/index.html](http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/index.html).
- [125] K. Matyjaszewski, J. Qui, N. V. Tsarevsky, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4724.
- [126] K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J. Qui, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2296.
- [127] M. Li, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6035.
- [128] M. Li, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2106.
- [129] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825.
- [130] J. K. Oh, C. Tang, H. Gao, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5578.
- [131] E. Marie, R. Rothe, M. Antonietti, K. Landfester, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3967.

- [132] I. Capek, *Centr. Eur. J. Chem.* **2003**, 3, 291.
- [133] Y.-J. Wang, J.-M. Liu, C.-D. Yuan, J.-F. Liu, X. T. und T.-Y. Cao, *Polymer Int.* **2001**, 50, 326.
- [134] G. Qi, C. W. Jones, F. J. Schork, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1010.
- [135] J. K. Oh, F. Perineau, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 8003.
- [136] J. K. Oh, H. Dong, R. Zhang, K. Matyjaszewski, H. Schlaad, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 4764.
- [137] J. K. Oh, D. J. Siegwart, H. Lee, G. Sherwood, L. Peteanu, J. O. Hollinger, K. Kataoka, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5939.
- [138] J. K. Oh, D. J. Siegwart, K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 3326.
- [139] D. J. Siegwart, A. Srinivasan, G. Papworth, J. K. Oh, S. Vaidya, G. Wheeler, B. Belardi, S. Watkins, J. O. Hollinger, K. Matyjaszewski, *Abstr. Papers, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA* **2008**.
- [140] I. Blagodatskikh, V. Tikhonov, E. Ivanova, K. Landfester, A. Khoklov, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1900.
- [141] D. Crespy, M. Stark, C. Hoffmann-Richter, U. Ziener, K. Landfester, *Macromolecules* **2007**, 40, 3122.
- [142] N. Jagielski, S. Sharma, V. Hombach, V. Mailänder, V. Rasche, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2229.
- [143] U. Paiphansiri, P. Tangboriboonratt, K. Landfester, *Macromol. Biosci.* **2006**, 6, 33.
- [144] Z. Z. Xu, C. C. Wang, W. L. Yang, Y. H. Deng, S. K. Fu, *J. Magnetism Magnetic Mater.* **2004**, 277, 136.

- [145] Z. Z. Xu, C. C. Wang, W. L. Yang, S. K. Fu, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4667.
- [146] S. Taira, Y.-Z. Du, M. Kodaka, *Biotechn. Bioeng.* **2006**, *93*, 396.
- [147] V. F. Kurenkov, A. G. Safin, *Russ. J. Appl. Chem.* **1997**, *71*, 136.
- [148] V. F. Kurenkov, A. G. Safin, *Russ. J. Appl. Chem.* **1997**, *70*, 2030.
- [149] V. F. Kurenkov, A. G. Safin, E. A. Yanushkevich, E. E. Chernyaeva, *Russ. J. Appl. Chem.* **1999**, *72*, 282.
- [150] V. F. Kurenkov, L. M. Shipova, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **1997**, *35*, 723.
- [151] V. F. Kurenkov, L. M. Shipova, M. Yu. Solov`eva, I. A. Antonenko, *Russ. J. Appl. Chem.* **1998**, *71*, 1624.
- [152] C. Schmidt, Dissertation, TU Clausthal **2007**.
- [153] R. Elze, Diplomarbeit, TU Clausthal **2008**.
- [154] C. Schmidt, F. Merz, S. Jiang, M. Drache, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *4*, 428.
- [155] F. Schäffner, M. Drache, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, eingereicht.
- [156] F. Schäffner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [157] I. Suakudara, Y. Sakaguchi, Festschrift zum 60. Geburtstag von G. Natta.
- [158] S. Kawaguchi, A. Yekta, M. A. Winnik, *J. Coll. Interf. Sci.* **1995**, *170*, 362.
- [159] T. Hoare, R. Pelton, *Langmuir* **2006**, *22*, 7342.
- [160] B. Gupta, O. Haas, G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 855.
- [161] „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 6. überarb. Auflage, **2002**, Thieme Verlag.

- [162] IR-Spektren-Datenbanken im Internet wie SDBS:  
riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs.
- [163] S. Wiechers, G. Schmidt-Naake, *Macromol. React. Eng.* **2008**, 2, 126.
- [164] S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, I. Lacik, *Macromolecules* **2003**, 39, 509.
- [165] biade.itrust.de.
- [166] S. Jiang, unveröffentlichte Messergebnisse.

## 7 Anhang

### 7.1 Reaktionsansätze

Zu Abb. 1:

Edukte	Menge (g)
APSA	6,2
1-VIm	2,82
Wasser	9
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Span 80	SW 108: 0,5 SW 111: 1 SW 112 3,5 SW 113: 2
AIBN	0,2

Zu Abb. 2:

Edukte	Menge (g)
APSA	6,2
1-VIm	2,82
Wasser + 5M NaOH	SW 117: 7,5 + 4,8 SW 118: 4,6+ 7,2
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Span 80	2
AIBN	0,2

Zu Abb. 3:

Edukte	Menge (g)
APSA	6,2
1-VIm	2,82
Wasser	9
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Span 80/Brij 76	SW 114: 2,79/0,73 SW 115: 0,78/0,22 SW 116: 1,58/0,42
AIBN	0,2

Zu Abb. 4:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	2,58
1-VIm	1,17
Wasser	21,35
Cyclohexan + Toluol	70 + 5
Span 80/Brij 76	SW 139: 0,8/0,2 SW 143: 1,6/0,4 SW 148: 1,6/0,4
AIBN	SW 139: 0,2
APS	SW 143: 0,28
AIBN	SW 148: 0,2

Zu Tab. 1: SW 105

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
Wasser	5,1
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Span 80/Brij 76	2,76 + 0,74
AIBN	0,2

Zu Tab. 2:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	SW 99: 3,1 SW 144: 3,1 SW 150: 6,2
1-VIm	SW 99: 1,41 SW 144: 1,41 SW 150: 2,82
Wasser	SW 99: 4,5 SW 144: 4,5 SW 150: 9
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Span 80/Brij 76	SW 99: 2,76/0,74 SW 144: 1,6/0,4 SW 150: 1,6/0,4
APS	0,28

Zu Tab. 3:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	SW 121: 3,1 SW 122: 6,2 SW 142: 2,6
1-VIm	SW 121: 1,41 SW 122: 2,82 SW 142: 1,17
Wasser	SW 121: 4,5 SW 122: 9 SW 142: 21,25
Cyclohexan + Toluol	SW 121: 85 + 5 SW 122: 85 + 5 SW 142: 70 + 5
Polyethylenglykoldistearat	SW 121: 3,5 SW 122: 3,5 SW 142: 2
AIBN	0,2

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Pluronic PE SW 123: 3100 SW 124: 6100 SW 125: 10100	2
AIBN	0,2

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	SW 126: 3,1 SW 127: 3,1 SW 141: 2,58
1-VIm	SW 126: 1,41 SW 127: 1,41 SW 141: 1,17
Wasser	SW 126: 4,5 SW 127: 4,5 SW 141: 21,5
Cyclohexan + Toluol	SW 126: 85 + 5 SW 127: 85 + 5 SW 141: 70 + 5
Pluronic PE SW 126: 10100 SW 127: 6100 SW 141: 10100	3,5
AIBN	0,2

Zu Abb. 6-9:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Lubrizol U	SW 152: 0,5 SW 153: 0,3 SW 154: 0,1
AIBN	0,2

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	SW 232: 0,95 SW 234: 1,5 SW 235: 0,3 SW 248: 2,5 SW 268: 0,6 SW 269: 0,1
AIBN	0,2



Zu Abb. 11:

Gesamtmenge der Monomere beträgt immer 0,03 mol. Molares Verhältnis: SW 229: 100/0, SW 200: 75/25, SW 235: 50/50, SW 201: 25/75: SW 231: 0/100.

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	0-6,2
1-VIm	0-2,82
Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

Zu Abb. 12:

Gesamtmenge der Monomere beträgt immer 0,03 mol. Molares Verhältnis: SW 229: 100/0, SW 219: 75/25, SW 216: 50/50, SW 223: 25/75: SW 233: 0/100.

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	0-6,2
DAMA	0-4,72
Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

Zu Abb. 13:

Gesamtmenge der Monomere beträgt immer 0,03 mol. Molares Verhältnis: SW 229: 100/0, SW 209: 75/25, SW 206: 50/50, SW 278: 25/75: SW 238: 0/100.

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	0-6,2
4-VP	0-3,15
Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

Zu Abb. 25:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
SW 271: Wasser SW 304: Wasser + 10M NaOH	30,13 27,71 + 2,3
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

Zu Abb. 28:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
SW 190: 0,1M NaCl-Lösung SW 194: 1M NaCl-Lösung	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

Zu Abb. 39 und 40:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
SW 245: DAMA SW 246: 1-VIm	2,36 1,41
Wasser	SW 245: 3,14 (für APSA) + 1,41 (für DAMA) SW 246: 3,13 (für APSA) + 1,43 (für 1-VIm)
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

Zu Abb. 41:

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
SW 262: 1-VIm	1,41
SW 263: 1-VIm	1,41
SW 265: DAMA	2,36
SW 262: Wasser	4,5
SW 263: Wasser + 1M NaOH	2,7 + 2,7
SW 265: Wasser	4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
APS	0,28

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	3,1
1-VIm	1,41
Wasser + 5M NaOH	0,6 + 3,8
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
SW 120: AIBN	0,2
SW 147: APS	0,28

Zu Tab. 5:

APSA/1-VIm: Gesamtmenge der Monomere beträgt immer 0,03 mol.

Molares Verhältnis: SW 240 (basisch), SW 242 (neutral): 100/0; SW 203 (neutral), SW 254 (basisch): 75/25; SW 237 (neutral), SW 270 (basisch): 50/50; SW 204 (neutral), SW 205 (basisch): 25/75; SW 244 (sauer), SW 252 (neutral): 0/100.

Der Gehalt an NaOH bzw. HCl richtet sich danach, wie viel zugegeben werden muss, um einen pH-Wert von 7 bzw. 10-11 oder 2-3 zu erhalten.

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	0-6,2
1-VIm	0-2,82
Wasser + 10M NaOH Wasser + konz. HCl	Gesamt: 4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

APSA/DAMA: Gesamtmenge der Monomere beträgt immer 0,03 mol.

Molares Verhältnis: SW 220 (neutral), SW 255 (basisch): 75/25; SW 217 (basisch), SW 256 (neutral); 50/50; SW 225 (neutral), SW 226 (sauer): 25/75; SW 227 (sauer), SW 228 (neutral): 0/100.

Der Gehalt an NaOH bzw. HCl richtet sich danach, wie viel zugegeben werden muss, um einen pH-Wert von 7 bzw. 10-11 oder 2-3 zu erhalten.

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	0-4,65
DAMA	1,19-4,72
Wasser + 10M NaOH Wasser + konz. HCl	Gesamt: 4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

APSA/4-VP: Gesamtmenge der Monomere beträgt immer 0,03 mol.

Molares Verhältnis: SW 212 (basisch), SW 214 (neutral): 75/25; SW 208 (neutral), SW 280 (basisch): 50/50; SW 211 (basisch), SW 279 (sauer): 25/75.

Der Gehalt an NaOH bzw. HCl richtet sich danach, wie viel zugegeben werden muss, um einen pH-Wert von 7 bzw. 10-11 oder 2-3 zu erhalten.

<b>Edukte</b>	<b>Menge (g)</b>
APSA	0-4,65
4-VP	0,79-2,37
Wasser + 10M NaOH Wasser + konz. HCl	Gesamt: 4,5
Cyclohexan + Toluol	85 + 5
Addconate WO	0,3
AIBN	0,2

## 7.2 Messergebnisse der Proben

<b>SW 99 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
0	
1	1,4
5	30,2
10	41,3
15	50,2
30	
60	59,1
120	61,5

<b>SW 105 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,0
5	6,4
10	17,4
15	27,5
30	49,2
60	53,7
120	59,5

<b>SW 108 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,3
5	10,0
10	19,5
15	22,0
30	30,0
60	
120	29,3

$D_n = 131 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,53$

<b>SW 111 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,0
5	0,0
10	5,1
15	9,0
30	19,4
60	20,9
120	19,3

$D_n = 175 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 0,70$

<b>SW 112 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,6
5	6,3
10	9,9
15	19,0
30	24,1
60	52,4
120	54,0

$D_n = 271 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,5$

<b>SW 113 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz(%)</b>
1	1,0
5	5,5
10	11,4
15	23,2
30	53,1
60	72,8
120	76,0

$D_n = 207 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,0$

<b>SW 114 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,9
5	5,6
10	13,8
15	21,5
30	42,3
60	68,7
120	74,6

$$D_n = 218 \text{ nm}, S_d/D_n = 2,15$$

<b>SW 115 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,5
5	4,8
10	10,3
15	13,2
30	27,4
60	22,7
120	33,1

$$D_n = 166 \text{ nm}, S_d/D_n = 0,85$$

<b>SW 116 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	1,8
5	8,3
10	18,2
15	28,2
30	52,3
60	75,0
120	77,7

$$D_n = 243 \text{ nm}, S_d/D_n = 0,44$$

<b>SW 117 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	22,6
5	31,1
10	34,2
15	34,0
30	36,7
60	38,7
120	50,1

$D_n = 218 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,02$

<b>SW 118 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	40,8
5	46,7
10	43,6
15	60,0
30	47,5
60	59,4
120	64,9

$D_n = 196 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,08$

<b>SW 120 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
0		
1	34,4	0,2
3	39,0	0,3
7	41,3	18
15	40,9	27,2
30	47,1	46
60	60,1	51,2
120	63,1	0,2



<b>SW 121 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	1,2
5	1,6
10	3,3
15	6,9
30	15,3
60	14,1
120	15

<b>SW 125 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	1,4
5	9,5
10	23,8
15	36,6
30	57,5
60	84,4
120	45,8

<b>SW 126 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,9
5	4,8
10	13,4
15	19,8
30	33,8
60	53,4
120	53,7

<b>SW 139 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%) SW 139</b>
1	1,9
3	3,8
7	9,4
15	20,3
30	30,1
60	44,4
120	44,8

$D_n = 157 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,59$

<b>SW 141 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%) SW 141</b>
1	0,3
5	1,3
10	2,7
15	13,8
30	19,8
60	43,1
120	59,8

<b>SW 142 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%) SW 142</b>
1	0,3
5	1,1
10	10,2
15	26,2
30	42,5
60	52,1
120	56,1

<b>SW 143 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,9
3	7,8
7	15,5
15	23,2
30	30,1
60	34,7
120	38,2

$$D_n = 243 \text{ nm}, S_d/D_n = 1,54$$

<b>SW 144 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
0	11,0	
1	18,8	45,7
3	15,7	
7	41,1	49,3
15	63,9	49,3
30	58,0	
60	55,1	48,4
120	64,6	49,4

<b>SW 147 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
0	54,6	33,6
1	52,4	34,4
3	55,5	33,7
7	53,2	33,4
15	52,7	29,7
30	48,0	30,8
60	49,2	27,5
120	48,6	27,5

<b>SW 148 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	
3	1,7
7	8,6
15	20,6
30	34,6
60	44,7
120	56,5

$$D_n = 217 \text{ nm}, S_d/D_n = 1,27$$

<b>SW 150 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
0	1,7
1	10,4
3	16,2
7	24,6
15	36,9
30	57,6
60	64,4
120	64,3

<b>SW 152 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	3,1
3	0,4
7	17,6
15	16,3
30	38,0
60	76,5
120	83,5

$$D_n = 218 \text{ nm}, S_d/D_n = 1,24$$

<b>SW 153 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,1
3	3,2
7	14,6
15	32,4
30	52,2
60	69,2
120	78,6

$$D_n = 230 \text{ nm}, S_d/D_n = 1,14$$

<b>SW 154 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,0
3	3,6
7	16,4
15	27,2
30	44,8
60	70,3
120	69,4

$$D_n = 302 \text{ nm}, S_d/D_n = 1,51$$

<b>SW 190 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt mit Copolymer (%)</b>
1	3,1	
3	4,1	
7	15,3	
15	43,4	46
30	73,2	
60	88,4	49,1
120	96,5	50,1

<b>SW 194 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt mit Copolymer (%)</b>
1	3,8	
3	3,6	
7	20,5	
15	48,4	
30	61,4	26,8
60	92,3	43,3
120	95,9	50,4

$D_n=199 \text{ nm}$ ;  $S_d/D_n=1,0$

<b>SW 200 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer</b>
1	3,4	
3	3,8	
7	27,6	22,9
15	93,1	20,9
30	97,3	19,9
60	98,6	20,5
120	105,7	21

TGA-Peaks bei: 230 °C, 340 °C, 450 °C

Intr. Viskosität: 97 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 201 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer</b>
1	3,2	
3	4,2	
7	5,0	46,3
15	28,3	48,4
30	50,2	49,7
60	76,0	61,7
120	93,0	69,7

TGA-Peaks bei: 250 °C, 344 °C, 450 °C

Intr. Viskosität: 65 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 203 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	5,5
3	4,6
7	5,2
15	82,5
30	93,6
60	95,4
120	92,7

Intr. Viskosität: 175 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 204 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,3
3	3,2
7	24,6
15	51,0
30	57,2
60	61,5
120	89,2

Intr. Viskosität: 69 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 205 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,9
3	3,6
7	5,9
15	35,3
30	41,5
60	48,2
120	61,5

Intr. Viskosität: 229 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 206 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>4-VP-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1		
5	62,3	53,2
10	55,2	55,0
15		
30	79,0	55,8
60	90,2	56,5
120	88,4	56,1

TGA-Peaks bei: 95 °C, 240 °C, 318 °C, 424 °C

Intr. Viskosität: 41 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 208 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>4-VP-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	29,0	57,9
3	46,3	59,6
7	65,9	61,1
15	72,4	63,2
30	84,8	61,2
60	92,5	55,3
120	97,8	54,6

TGA-Peaks bei: 240 °C, 333 °C, 405 °C

Intr. Viskosität: 33 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 209 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>4-VP-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	12,3	57,8
5	28,9	54,4
10	54,5	25,4
15	91,9	36,8
30	81,0	28,4
60	89,3	31,7
120	94,9	31,0



TGA-Peaks bei: 82 °C, 220 °C, 337 °C, 425 °C

Intr. Viskosität: 229 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 211 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	16,5
3	19,9
7	12,1
15	15,7
30	36,4
60	59,9
120	72,1

Intr. Viskosität: 19 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 212 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	3,6
3	47,7
7	81,0
15	84,4
30	88,7
60	90,3
120	

Intr. Viskosität: 144 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 214 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	67,5
3	80,9
7	81,4
15	84,6
30	78,5
60	81,6
120	91,9

Intr. Viskosität: 136 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 216 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>DAMA-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	3,6	63,3
5	38,6	57,9
10	90,4	57,6
15	88,1	56,3
30	94,1	56,4
60	88,2	54,6
120	91,2	63,3

TGA-Peaks bei: 212 °C, 320 °C, 417 °C

Intr. Viskosität: 195 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 217 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>DAMA-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	1,8	
5	58,6	55,3
10	82,2	49,5
15	94,5	50
30	90,5	49,9
60	90,5	48,4
120	92,5	55,3

TGA-Peaks bei: 68 °C, 312 °C, 408 °C

Intr. Viskosität: 248 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 219 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%) SW 219</b>	<b>DAMA-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	0,9	
5	9,4	54
10	87,4	36,9
15	92,4	34,2
30		29,8
60	82,4	29,8
120	86,6	54

TGA-Peaks bei: 230 °C, 320 °C, 417 °C

Intr. Viskosität: 219 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 220 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%) SW 220</b>
1	42,8
5	84,3
10	93,3
15	101,0
30	100,1
60	102,6
120	102,2

Intr. Viskosität: 315 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 223 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>DAMA-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	1,5	
5	28,2	60
10	39,9	61
15	50,0	63,1
30	63,6	66,4
60	54,1	66,2
120	67,2	66,1

TGA-Peaks bei: 155 °C, 320 °C, 417 °C

Intr. Viskosität: 127 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 225 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0
5	0
10	32,4
15	59,4
30	75,1
60	76,2
120	79,3

Intr. Viskosität: 122 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 226 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0
5	5,5
10	85,8
15	95,1
30	89,4
60	101,5
120	102,1

Intr. Viskosität: 189 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 227 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0
5	0
10	93
15	92,5
30	79,4
60	69,7
120	85,0

TGA-Peaks bei: 287 °C, 450 °C

Intr. Viskosität: 55 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 228 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	92,6
5	87
10	87,4
15	80,5
30	84,7
60	98,6
120	95,7

TGA-Peaks bei: 281 °C, 450 °C

Intr. Viskosität: 123 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 229 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	4,0
3	50,4
7	73,9
15	67,8
30	70,4
60	76,3
120	79,6

TGA-Peaks bei: 170 °C bis 325 °C, über 215 °C und 260 °C; 450 °C

Volumen des Laufmittels bei wässriger GPC-Messung: 11,9 ml

Intr. Viskosität: 307 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 231 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
10	1,0
30	7,4
60	12,5
100	36,0
240	83,7
360	84,7
480	96,4

TGA-Peaks bei: 196 °C, 472 °C

Volumen des Laufmittels bei wässriger GPC-Messung: 18,0 ml

Intr. Viskosität: 34 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 232 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	0,0
3	6,9
7	26,2
15	44,9
30	76,9
60	99,9
120	97,5

$D_n = 185 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,40$

<b>SW 233 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
10	1,2
30	3,5
60	9,9
120	27,0
240	44,4
360	48,9

TGA-Peaks bei: 351 °C, 450 °C

Intr. Viskosität: nicht messbar.

<b>SW 234 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	16,0
3	7,8
7	16,1
15	33,0
30	66,8
60	91,7
120	68,8

<b>SW 235 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	2,9	
3	3,3	
7	18,1	48,5
15	43,6	
30	84,9	50,4
60	101,2	
120	102,4	51,2

$D_n = 185 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,77$

TGA-Peaks bei: 128 °C, 324 °C, 428 °C

Volumen des Laufmittels bei wässriger GPC-Messung: 12,5 ml

Intr. Viskosität:  $74 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$

<b>SW 237 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	3,6	
3	5,8	
7	42,0	21,8
15	75,0	
30	89,5	33
60	94,8	
120	101	46,5

TGA-Peaks bei: 198 °C, 365 °C, 433 °C

Intr. Viskosität: 126 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 238 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
10	4,8
30	3,9
60	21,4
120	54,0
227	59,4
382	75,0

TGA-Peaks bei: 184 °C, 429 °C

Intr. Viskosität: nicht messbar.

<b>SW 240 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,5
3	3,4
7	88,4
15	97,3
30	96,9
60	103,0
120	104,8



TGA-Peaks bei: 95 °C, 298 °C, 363 °C; 408 °C, 777 °C

Intr. Viskosität: 464 ml·g<sup>-1</sup>

SW 241 (nur wenige mg bei Ausfällen erhalten, weitere Analytik nicht möglich):

TGA-Peaks bei: 243 °C, 322 °C, 381 °C

<b>SW 242 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	12,1
3	42,8
7	95,7
15	100,0
30	110,8
60	106,8
120	110,2

TGA-Peaks bei: 234 °C, 349 °C, 399 °C, 760 °C

Intr. Viskosität: 431 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 244 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
10	4,6
30	19,8
60	30,4
120	45,2
240	76,2
360	79,1
480	65,1

TGA-Peaks bei: 342 °C, 458 °C

Intr. Viskosität: 22 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 245 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,3
3	2,0
7	2,9
15	61,2
30	
60	105,3
120	

TGA-Peaks bei: 332 °C, 413 °C

<b>SW 246 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,5
3	3,3
7	11,0
15	20,4
30	34,1
60	38,4
120	43,5

TGA-Peaks bei: 339 °C, 442 °C

Volumen des Laufmittels bei wässriger GPC-Messung: 13,3 und 17,7 ml

<b>Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%) SW 248</b>
1	13,0
3	13,9
7	18,2
15	28,7
30	51,4
60	95,6
120	98,3

$D_n = 172 \text{ nm}$ ,  $S_d/D_n = 1,48$

<b>SW 252 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
10	1,5
30	4,5
60	17,6
120	27,2
240	65,2
360	87,2
480	89,3

TGA-Peaks bei: 472 °C

Intr. Viskosität: 21 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 254 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	3,5
3	4,2
7	60,0
15	91,0
30	95,9
60	90,8
120	92,3

Intr. Viskosität: 260 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 255 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	24,4
5	
10	95,8
15	96,4
30	88,9
60	97,6
120	105,0

Intr. Viskosität: 285 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 256 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>DAMA-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	0,5	
5	0,7	
10	65,3	55,9
15	89,2	
30	85,8	56,1
60	89,5	
120	94,6	56,2

TGA-Peaks bei: 88 °C, 333 °C, 418 °C

Intr. Viskosität: 194 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 262 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
0	35,4	44,1
1	42,7	
3	53,6	
7	80,9	47
15	93,1	
30	99,6	47,1
60	97,1	
120	89,4	47,8

Intr. Viskosität: 27 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 263 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
0	86,2	32,8
1	89,8	
3	90,9	30,3
7	89,2	29,5
15	94,1	
30	90,8	28,2
60	89,9	
120	92,1	32,9

Intr. Viskosität:  $36 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$

<b>SW 265 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
0	11,5	
1	20,5	35,9
3	40,4	42,1
7	78,0	46,8
15	98,6	48,2
30	101,0	48,2
60	97,2	48
120	99,5	48,1

<b>SW 268 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	4,8
3	4,9
7	8,6
15	36,5
30	77,6
60	84,3
120	97,6

<b>SW 269 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	2,2
3	2,0
7	4,9
15	31,5
30	68,8
60	90,6
120	96,5

<b>SW 270 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	55,3	0
3	60,5	0
7	61,8	2
15	73,9	23,7
30	78,2	28,5
60	82,0	41,5
120	89,4	49

$D_n=199\text{ nm}$ ;  $S_d/D_n=1,6$

TGA-Peaks bei:  $417\text{ }^\circ\text{C}$

Intr. Viskosität:  $50\text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$

<b>SW 271 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	2,4	2,4
3	2,2	2,2
7	8,5	8,5
15	21,6	21,6
30	46,1	46,1
60	69,2	69,2
120	88,3	88,3

$D_n=442\text{ nm}$ ;  $S_d/D_n=1,4$

<b>SW 278 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>4-VP-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	41,8	58,8
5	41,0	60,9
10	45,0	63,6
15	51,3	65,1
30	58,8	67,1
60	69,1	70,1
120	70,4	73,0

TGA-Peaks bei: 224 °C, 336 °C, 428 °C

Intr. Viskosität: 19 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 279 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>
1	74,4
3	77,0
7	79,5
15	79,8
30	81,6
60	81,8
120	84,2

Intr. Viskosität: 14 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 280 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>4-VP-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	57,8	14
3	51,8	35,2
7	60,9	36,1
15	72,2	43,2
30	77,4	44,5
60	90,0	51,1
120		

TGA-Peaks bei: 98 °C, 330 °C, 397 °C

Intr. Viskosität: 36 ml·g<sup>-1</sup>

<b>SW 304 Zeit der Probenentnahme (min)</b>	<b>Umsatz (%)</b>	<b>1-VIm-Gehalt im Copolymer (%)</b>
1	3,5	
3,5	23,8	0,0
8	23,6	27,4
15	83,1	36,6
30		
60	91,9	41,8
120		

$$D_n = 476 \text{ nm}; S_d/D_n = 1,4$$

Zu Abb. 35: SW 311: Zeitpunkt der Probenentnahmen für die Umsatzbestimmung mit PAS-FTIR

<b>Probennummer</b>	<b>min</b>
1	0
2	1
3	2
4	3
5	4
6	5
7	6
8	7
9	8
10	9

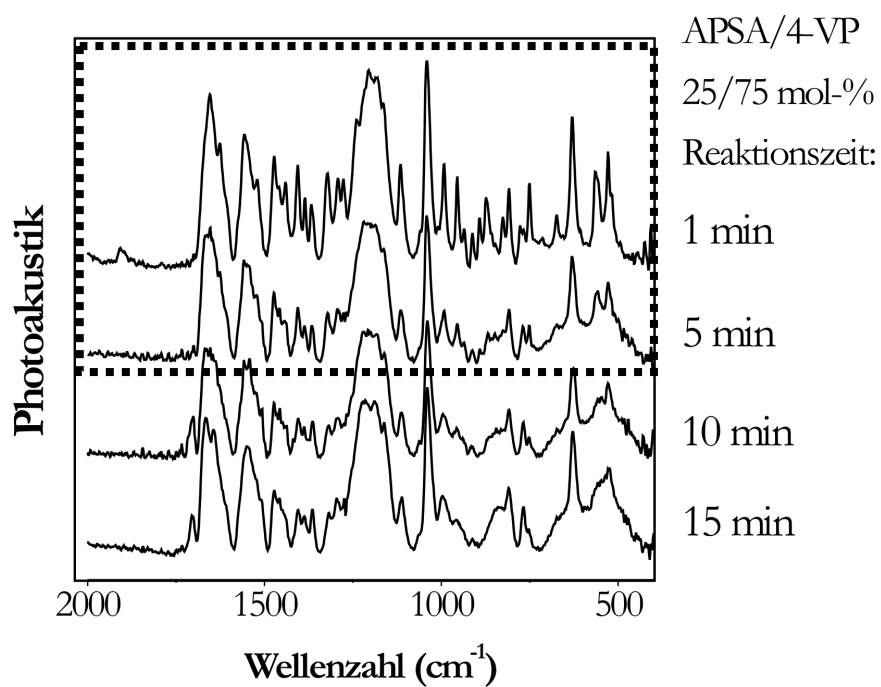
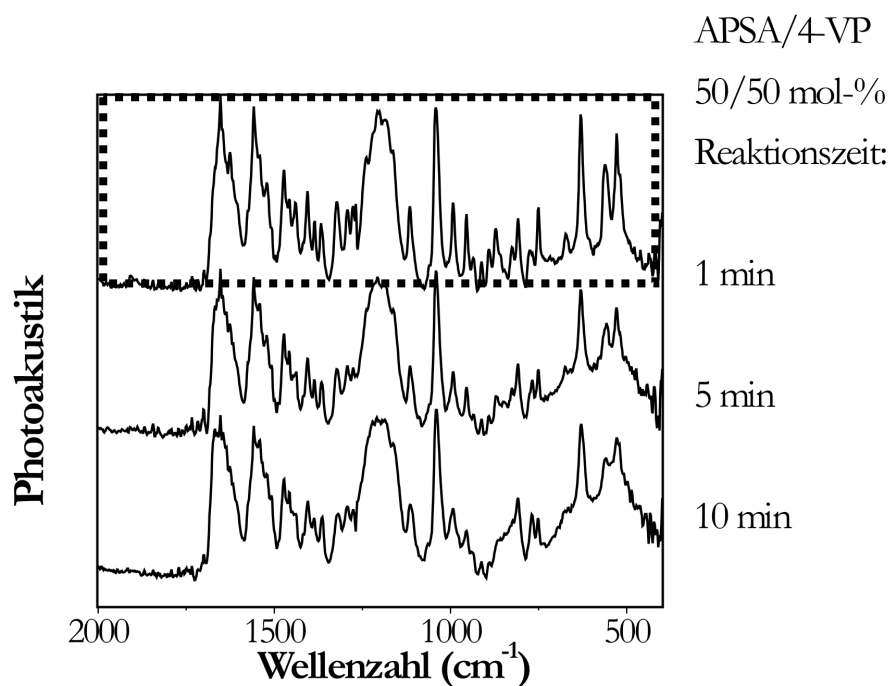
<b>Probennummer</b>	<b>min</b>
11	10
12	12
13	15
14	20
15	25
16	30
17	45
18	60
19	90
20	120

Zu Abb. 10: Bestimmung der CMC:

<b>Konzentration Addconate WO (mol l<sup>-1</sup>)</b>	<b>Oberflächenspannung (mN m<sup>-1</sup>)</b>
0	44,92
0,001	20,13
0,0029	15,21
0,0056	12,95
0,0139	11,46
0,039	6,15



Zu Abb. 13: FTIR-Spektren SW 206 (APSA/4-VP 50/50 mol-%) und SW 278 (APSA/4-VP 25/75 mol-%). Grau hinterlegte Bereiche zeigen FTIR-Spektren von Proben, die Monomer enthalten.



### 7.3 Abkürzungsverzeichnis

AAm	Acrylamid
ADVN	2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AGET	activator generated by electron transfer
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
AMBN	2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril
AOT	Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat
APS	Ammoniumperoxodisulfat
APSA	2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure
ATRP	atom transfer radical polymerization
BMA	Butylmethacrylat
BPO	Benzoylperoxid
BuA	Butylacrylat
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
CTAB-Br/-Cl	Cetyltrimethylammoniumbromid/-chlorid
DAMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DDM	Dodecylmercaptan
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen
FEP	Perfluorethylenpropylen
GC	Gaschromatographie
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
H <sup>+</sup>	Proton
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HLB	hydrophilic-lipophilic-balance
HPMA	2-Hydroxypropylmethacrylat
I <sub>2</sub> /I*	Initiator/Initiatorradikal
KPS	Kaliumperoxodisulfat
k <sub>d</sub>	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
k <sub>p</sub>	Geschwindigkeitskonstante des Polymerwachstums
k <sub>St</sub>	Geschwindigkeitskonstante des Startreaktion
k <sub>t,dispr/rekomb</sub>	Geschwindigkeitskonstante des Reaktionsabbruchs durch Disproportionierung oder Rekombination
LPO	Laurylperoxid
m	Masse
M	Molmasse des Moleküls

[M]	Konzentration des Monomers
Mn	Molmasse des Polymers
MA	Methacrylat
MMA	Methylmethacrylat
Na <sup>+</sup>	Natriumkation
NIPAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMRP	nitroxide mediated radical polymerization
OEOMA	Oligoethylenglykol-monomethylethermethacrylat
P <sub>n/m</sub> /P*	Polymerkette/Polymerradikal
PAN	Polyacrylnitril
PAS-FTIR	Photoakustische-Fourier-Transformations-Spektroskopie
PE/B-EO	Polyethylen- <i>b</i> -Butyl-Ethylenoxid-Copolymer
PEG-St	Polyethylenglykoldistearat
PEO	Polyethylenoxid
PPO	Polypropylenoxid
RAFT	reversible addition fragmentation chain transfer
R <sub>i</sub>	Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorzerfalls
R <sub>p</sub>	Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation
R <sub>St</sub>	Reaktionsgeschwindigkeit der Initiierung
R <sub>t_dispr/rekomb</sub>	Reaktionsgeschwindigkeit des Abbruchs durch Disproportionierung/Rekombination
SDS	Natriumdodecylsulfat
SG-1	<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)Nitroxid
Sty	Styrol
T	Temperatur
t	Zeit
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin- <i>N</i> -oxyl
VAc	Vinylacetat
1-VIm	1-Vinylimidazol
4-VP	4-Vinylpyridin
Gew.-%	Gewichtsprozent





